《环境化学》讨论题整理(土壤生物部

分)





来自 Xzonn 的小站 更新于 2020-11-13 13:10 · 渲染于 2021-01-11 13:04

目录

说明	1	些?	21
正文	2	氮素在土壤中的形态有哪些?有什么特征?	22
土壤是如何形成的?不同类型土壤层次有	何特	尝试描述全球氮元素循环?有什么特征?	24
征?	2	磷素在土壤中的环境影响有哪些? 机制有	哪
土壤的功能有哪些?土壤功能的退化有哪	些表	些?	25
现?	6	磷素在土壤中的形态有哪些?有什么特征?	25
土壤质地的分类方法及其意义?	7	尝试描述全球磷元素循环?有什么特征?	27
土壤的组分主要有哪些,各组分有什么作用?	8	固体废弃物是什么,对环境有什么影响?固体废弃物	J控
土壤环境污染有哪些类型,成因是什么?	9	制技术有哪些?	28
土壤环境污染防治措施有哪些?	. 10	垃圾焚烧的利与弊分析? 可能产生污染物的	机
分析土壤胶体的阳离子交换机制,该性能有什么Đ	下境作	制?	30
用?	. 11	垃圾填埋的工艺流程怎样? 可能产生污染物的	机
农药有哪些类型,结构有什么特点?	. 12	制?	31
化肥有哪些类型,化学形态有什么特点?	. 13	二 恶 英 的 生 成 机 制 有 哪 些? 如 何 防 治 二 恶 英	
化学农药在土壤中被吸附的过程是什么样的,有明	『些影	染?	
响因素?	. 14	举例说明 "食物链" 及其意义?	
化学农药在土壤中的降解途径有哪些,有哪些影	/ 响因	氮的微生物转化过程是怎样的?	
素?	. 15		36
土壤对重金属离子的吸附作用机制如何?	. 17	固氮和脱氮作用是什么,有什么关联和区别?	37
湖泊中营养物质的来源有哪些? 有哪些影	响 因	硝 化 和 反 硝 化 作 用 是 什 么, 有 什 么 关 联 和	X
素?	. 18		37
湖泊富营养化的发生机制及表现特征?	. 19	有机物的微生物降解途径有哪些?	38
施用化肥可能造成的环境污染有哪些方面?	. 19	参考文献	39
氮素在土壤中的环境影响有哪些? 机制	有哪		

说明

本资料整理者:朱颖 $(1\sim8)$ 、刘毅 $(9\sim15)$ 、屈玥坤 $(16\sim23)$ 、张祥伟 $(17\sim31)$ 。在整理过程中参考了刘珂凡等人提供的整理资料,在此表示感谢。本资料的所有内容均为已有研究的整合,整理者不对资料的正确性提供保证。

正文

1. 土壤是如何形成的? 不同类型土壤层次有何特征?

形成过程

土壤的形成过程是地壳表面的岩石风化物及其搬运的沉积体,在成土因素的作用下,形成具有一定剖面形态和肥力特征的土壤。因此土壤的形成过程可以看作是成土因素的函数。在一定的环境条件下,土壤形成过程中有其特定的基本物理化学作用和生物化学作用,它们的组合使普遍存在的基本成土作用具有特殊的表现,因而构成了各种特征性的成土过程。基本的成土过程如下.

- (1) 原始成土过程: 从岩石露出地表着生微生物和低等植物开始, 到高等植物定居之前形成土壤的过程, 称为原始成土过程。根据过程中生物的变化, 可把该过程分为三个阶段: 首先是"岩漆"阶段, 其次为"地衣"阶段, 最后是苔藓阶段。在高山冻寒气候条件下的成土作用主要以原始过程为主。
- (2) 有机质积聚过程: 有机质积聚过程是在木本或草本植被下,有机质在土体上部积累及粗有机的腐殖化过程。这一过程在各种土壤中都存在。根据成土环境的差异,我国土壤中有机质的积聚过程可分为6种类型: 漠土有机质积聚过程、草原土有机质积聚过程、草甸土有机质积聚过程、林下有机质积聚过程、高寒草甸有机质积聚过程、泥炭积聚过程。
- (3) 淋溶 淀积过程: 淋溶作用是指土壤物质以悬浮态或溶液态由土壤中的一层移动到另一层。下行水滞留或停止移动,溶液中的物质淀积下来,产生淀积作用。
- (4) 黏化过程: 黏化过程是土壤剖面中黏粒形成和积累的过程,可分为残积黏化和淀积黏化。残积黏化过程 多发生在温暖的半湿润和半干旱地区的土壤中,而淀积黏化则多发生在暖温带和北亚热带湿润地区的土壤中。
- (5) 钙积与脱钙过程: 钙积过程是干旱、半干旱地区土壤的碳酸盐发生移动积累的过程。在季节性淋溶条件下, 易溶性盐类被降水淋洗, 钙、镁部分淋失, 部分残留在土壤中, 土壤胶体表面和土壤溶液多为钙 (或镁) 饱和, 土壤表层残存的钙离子与植物残体分解时产生的碳酸结合, 形成重碳酸钙, 在雨季向下移动, 在中、下部淀积, 形成钙积层。

对于有一部分已经脱钙的土壤,由于人为施用钙质物质或含碳酸盐地下水的上升运动而使土壤含钙量增加的 过程,通常称为复钙过程。

与钙积过程相反,在降水量大于蒸发量的生物气候条件下,土壤中的碳酸钙将转变为重碳酸钙从土体中淋失,称为脱钙过程。

(6) 盐化与脱盐过程: 盐化过程是指地表水、地下水以及母质中含有的盐分,在强烈的蒸发作用下,通过土壤水的垂直和水平移动,逐渐向地表积聚,或是已脱离地下水或地表水的影响,而表现为残余积盐特点的过程。前者称为现代积盐作用,后者称为残余积盐作用。盐化土壤中的盐分主要是一些中性盐,如NaCl、Na₂SO₄、MgCl₂、MgSO₄。

土壤中的可溶性盐通过降水或人为灌溉洗盐,开沟排水,降低地下水位,迁移到下层或排出土体,这一过程称为脱盐过程。

(7) 碱化与脱碱过程: 碱化过程是交换性钠或交换性镁不断进入土壤胶体的过程, 该过程又称为钠质化过程。碱化过程的结果可使土壤呈强碱性反应, pH > 9.O, 土壤物理性状极差, 作物生长困难, 但含盐量一般不高。

脱碱过程是指通过淋洗和化学改良,使土壤碱化层中钠离子及易溶性盐类减少,胶体的钠饱和度降低。

(8) 富铝化过程: 富铝化过程又称为脱硅过程或脱硅富铝化过程。它是热带、亚热带地区土壤物质由于矿物的风化,形成弱碱性条件,随着可溶性盐、碱金属和碱土金属盐基及硅酸的大量流失,而造成铁铝在土体内相对

宫集的过程。因此它包括两方面的作用,即脱硅作用和铁铝相对富集作用。

- (9) 灰化、隐灰化和漂灰化过程: 灰化过程是指土体上部,特别是亚表层中二氧化硅相对富积,二三氧化物相对减少的过程。主要发生在寒温带、寒带针叶林植被和湿润的条件下,残落物富含单宁、树脂等多酚类物质,经微生物作用后产生酸性很强的富里酸及其他有机酸。
- (10) 潜育化和潴育化过程. 潜育化过程是土壤长期渍水,有机质嫌气分解,而铁锰强烈还原,形成灰蓝 灰绿色土体的过程。

潴育化过程实质上是一个氧化还原交替过程,指土壤渍水带经常上下移动,土体中干湿交替比较明显,促使该土层中氧化还原反复交替,引起铁、猛化合物氧化态与还原态的变化,结果在土体内出现锈纹、锈斑、铁猛结核和红色胶膜等物质。

- (11) 白浆化过程: 白浆化过程是在季节性还原淋溶条件下, 黏粒与铁猛的淋淀过程, 它的实质是潴育淋溶, 与假潜育化过程类似, 国外称之为假灰化过程。
- (12) 熟化过程: 土壤熟化过程是在耕作条件下,通过耕作、培肥与改良,促进水、肥、气、热诸因素不断协调,使土壤向有利于作物高产方面转化的过程。
- (13) 退化过程: 土壤退化过程是指因自然环境的不利因素和人为利用不当引起土壤肥力下降, 植物生长条件恶化和土壤生产力减退的过程。土壤退化分为三类, 即土壤物理退化(包括坚实硬化、铁质硬化、侵蚀、沙化)、土壤化学退化(酸化、碱化、肥力减退、化学污染)、土壤生物退化(有机质减少、动植物区系减少)。

影响因素

土壤并非生来就具有肥力特征,能够生长绿色植物的。跟生物发育一样,土壤发育也有一系列的过程。其中,母质、气候、生物、地形、时间是土壤形成的五大关键成土因素。

- (1) 母质因素:
 - 风化作用使岩石破碎,理化性质改变,形成结构疏松的风化壳,其上部可称为**土壤母质**。如果风化壳保留在土壤原地,形成残积物,便称为**残积母质**;如果在重力、流水、风力、冰川等作用下风化物质被迁移形成崩积物、冲积物、海积物、湖积物、冰碛物和风积物等,则称为**运积母质**。
 - 成土母质是土壤形成的物质基础和植物矿质养分元素 (氮除外) 的最初来源。
 - 母质代表土壤的初始状态,它在气候与生物的作用下,经过上于年的时间,才逐渐转变成可生长植物的土壤。母质对土壤的物理性状和化学组成均产生重要的作用,这种作用在土壤形成的初期阶段最为显著。随着成土过程进行得愈久,母质与土壤间性质的差别也愈大,尽管如此,土壤中总会保存有母质的某些特征。
 - 。首先,成士母质的类型与土壤质地关系密切。不同造岩矿物的抗风化能力差别显著,其由大到小的顺序大致为:石英>白云母>钾长石>黑云母>钠长石>角闪石>辉石>钙长石>橄榄石。因此,发育在基性岩母质上的土壤质地一般较细,含粉砂和粘粒较多,含砂粒较少,发育在石英含量较高的酸性岩母质上的土壤质地一般较粗,即含砂粒较多而含粉砂和粘粒较少。此外,发育在残积物和坡积物上的土壤含石块较多,而在洪积物和冲积物上发育的土壤具有明显的质地分层特征。
 - 。 其次, 土壤的矿物组成和化学组成深受成土母质的影响。不同岩石的矿物组成有明显的差别, 使其上发育的土壤的矿物组成也就不同。发育在基性岩母质上的土壤, 含角闪石、辉石、黑云母等深色矿物较多; 发育在酸性岩母质上的土壤, 含石英、正长石和白云母等浅色矿物较多; 其他如冰碛物和黄土母质上发育的土壤, 含水云母和绿泥石等粘土矿物较多, 河流冲积物上发育的土壤亦富含水云母, 湖积物上发育的土壤中多蒙脱石和水云母等粘土矿物。从化学组成方面看, 基性岩母质上的土壤一般

铁、锰、镁、钙含量高于酸性岩母质上的土壤, 而硅、钠、钾含量则低于酸性岩母质上的土壤, 石灰岩母质上的土壤, 钙的含量最高。

(2) 气候因素.

- 气候对于土壤形成的影响,表现为直接影响和间接影响两个方面。直接影响指通过土壤与大气之间经常进行的水分和热量交换,对土壤水、热状况和土壤中物理、化学过程的性质与强度的影响。通常温度每增加 10℃,化学反应速度平均增加 1~2 倍;温度从 0℃增加到 50℃,化合物的解离度增加 7 倍。在寒冷的气候条件下,一年中土壤冻结达几个月之久,微生物分解作用非常缓慢,使有机质积累起来;而在常年温暖湿润的气候条件下,微生物活动旺盛,全年都能分解有机质,使有机质含量趋于减少。
- 气候还可以通过影响岩石风化过程以及植被类型等间接地影响土壤的形成和发育。一个显著的例子是,从干燥的荒漠地带或低温的苔原地带到高温多雨的热带雨林地带,随着温度、降水、蒸发以及不同植被生产力的变化,有机残体归还逐渐增多,化学与生物风化逐渐增强,风化壳逐渐加厚。

(3) 生物因素.

- 生物是土壤有机物质的来源和土壤形成过程中最活跃的因素。土壤的本质特征——肥力的产生与生物的作用是密切相关的。
- 岩石表面在适宜的日照和湿度条件下滋生出苔藓类生物,它们依靠雨水中溶解的微量岩石矿物质得以生长,同时产生大量分泌物对岩石进行化学、生物风化;随着苔藓类的大量繁殖,生物与岩石之间的相互作用日益加强,岩石表面慢慢地形成了土壤;此后,一些高等植物在年幼的土壤上逐渐发展起来,形成土体的明显分化。在生物因素中,植物起着最为重要的作用。绿色植物有选择地吸收母质、水体和大气中的养分元素,并通过光合作用制造有机质,然后以枯枝落叶和残体的形式将有机养分归还给地表。
- 不同植被类型的养分归还量与归还形式的差异是导致土壤有机质含量高低的根本原因。例如,森林土壤的有机质含量一般低于草地,这是因为草类根系茂密且集中在近地表的土壤中,向下则根系的集中程度递减,从而为土壤表层提供了大量的有机质,而树木的根系分布很深,直接提供给土壤表层的有机质不多,主要是以落叶的形式将有机质归还到地表。动物除以排泄物、分泌物和残体的形式为土壤提供有机质,并通过啃食和搬运促进有机残体的转化外,有些动物如蚯蚓、白蚁还可通过对土体的搅动,改变土壤结构、孔隙度和土层排列等。微生物在成土过程中的主要功能是有机残体的分解、转化和腐殖质的合成。

(4) 地形因素:

- 地形对土壤形成的影响主要是通过引起物质、能量的再分配而间接地作用于土壤的。
- 在山区,由于温度。降水和湿度随着地势升高的垂直变化,形成不同的气候和植被带,导致土壤的组成成分和理化性质均发生显著的垂直地带分化。对美国西南部山区土壤特性的考察发现,土壤有机质含量、总孔隙度和持水量均随海拔高度的升高而增加,而pH值随海拔高度的升高而降低。
- 此外,坡度和坡向也可改变水、热条件和植被状况,从而影响土壤的发育。在陡峭的山坡上,由于重力作用和地表径流的侵蚀力往往加速疏松地表物质的迁移,所以很难发育成深厚的土壤;而在平坦的地形部位,地表疏松物质的侵蚀速率较慢,使成土母质得以在较稳定的气候、生物条件下逐渐发育成深厚的土壤。阳坡由于接受太阳辐射能多于阴坡,温度状况比阴坡好,但水分状况比阴坡差,植被的覆盖度一般是阳坡低于阴坡,从而导致土壤中物理、化学和生物过程的差异。

(5) 时间因素.

• 在上述各种成土因素中,母质和地形是比较稳定的影响因素,气候和生物则是比较活跃的影响因素,它们在土壤形成中的作用随着时间的演变而不断变化。因此,土壤是一个经历着不断变化的自然实体,并

且它的形成过程是相当缓慢的。

- 在酷热、严寒、干旱和洪涝等极端环境中,以及坚硬岩石上形成的残积母质上,可能需要数于年的时间才能形成土壤发生层,例如在沙丘土中,特别是在林下,典型灰壤的发育需要 1000~1500 年。但在变化比较缓和的环境条件中,以及利于成土过程进行的疏松成土母质上、土壤剖面的发育要快得多。
- 土壤发育时间的长短称为土壤年龄。从土壤开始形成时起直到目前为止的年数称为绝对年龄。例如,北半球现存的土壤大多是在第四纪冰川退却后形成和发育的。高纬地区冰碛物上的土壤绝对年龄一般不超过一万年,低纬未受冰川收用地区的土壤绝对年龄可能达到数十万年至百万年,其起源可追溯到第三纪。
- 由土壤的发育阶段和发育程度所决定的土壤年龄称为相对年龄。在适宜的条件下,成土母质首先在生物的作用下进入幼年土壤发育阶段,这一阶段的特点是土体很薄,有机质在表土积累,化学-生物风化作用与淋溶作用很弱,剖面分化为A层和C层,土壤的性质在很大程度上还保留着母质的特征。随着B层的形成和发育,土壤进入成熟阶段,这一阶段有机质积累旺盛,易风化的矿物质强烈分解,在淀积层中粘粒大量积聚,土壤肥力和自然生产力均达到最高水平。经过相当长的时间以后,成熟土壤出现强烈的剖面分化,出现E层,并使A层和B层的特征发生显著差异,有机质累积过程减弱,矿物质分解进入最后阶段,只有抗风化最强的矿物残留在土体中,淀积层中粘粒积聚形成粘盘,土壤进入老年阶段,这一阶段土壤的肥力和自然生产力都明显降低。

层次特征

土壤剖面是由一些形态特征各不相同的层次重叠在一起构成的。这些层次大致呈水平状态,叫做土壤发生层,简称土层。土层的形成是土壤形成过程中物质迁移、转化和积累的结果。

自然土壤剖面一般分为: ①覆盖层(以 A0 表示); ②淋溶层(A), 又分为腐殖质层(A1)、灰化层(A2)、过渡层(A3): ③沉积层(B): ④母质层(C): ⑤母岩层(D或 R)。

耕作土壤剖面一般分为.①耕作层.②犁底层.③生土层.④死土层.

19世纪末,俄国土壤学家道库恰耶夫最早把土壤剖面分为三个发生层,即:腐殖质聚积表层(A)、过渡层(B)和母质层(C)。后来有研究者又提出许多新的命名建议,土层的划分也越来越细。但基本土层命名仍不脱离道库恰耶夫的ABC传统命名法。自从1967年国际土壤学会提出把土壤剖面划分为:有机层(O)、腐殖质层(A)、淋溶层(E)、淀积层(B)、母质层(C)和母岩(R)等六个主要发生层以来,经过一个时期应用,我国近年来在土壤调查和研究中也趋向于采用O、A、E、B、C、R土层命名法。

- O层: 指已分解的或未分解的有机质为主的土层。它可以位于矿质土壤的表面,也可被埋藏于一定深度。
- A 层. 形成于表层或位于 O 层之下的矿质发生层。土层中混有有机物质,或具有因耕作、放牧或类似的扰动作用而形成的土壤性质。它不具有 B、E 层的特征。
- E层: 硅酸盐粘粒、铁、铝等单独或一起淋失,石英或其他抗风化矿物的砂粒或粉粒相对富集的矿质发生层。E层一般接近表层,位于 O 层或 A 层之下,B 层之上。有时字母 E 不考虑它在剖面中的位置,而表示剖面中符合上述条件的任一发生层。
- B层: 在上述各层的下面, 并具有下列性质:
 - 。 硅酸盐粘粒、铁、铝、腐殖质、碳酸盐、石膏或硅的淀积。
 - 。 碳酸盐的淋失。
 - 。 残余二、三氧化物的富集。

- 。 有大量二、三氧化物胶膜,使土壤亮度较上、下土层为低,彩度较高,色调发红。
- 。 具粒状、块状或棱柱状结构。
- C层. 母质层。多数是矿质层、但有机的湖积层也划为 C层。
- R 层. 即坚硬基岩、如花岗岩、玄武岩、石英岩或硬结的石灰岩、砂岩等都属坚硬基岩。
- G层(潜育层):是长期被水饱和,土壤中的铁、锰被还原并迁移,土体呈灰蓝、灰绿或灰色的矿质发生层。
- P层(犁底层):由农具镇压、人畜践踏等压实而形成。主要见于水稻土耕作层之下,有时亦见于旱地土壤耕作层的下面。土层紧实、容重较大,既有物质的淋失,也有物质的淀积。
- J层(矿质结壳层): 一般位于矿质土壤的 A 层之上,如盐结壳、铁结壳等。出现于 A 层之下的盐盘、铁盘等不能叫做 J 层。

凡兼有两种主要发生层特性的土层,称过渡层,如 AE、BE、EB、BC、CB、AB、BA、AC、CA 等,第一个字母标志占优势的主要土层。若来自两种土层的物质互相混杂,且可明显区分出来,则以斜竖"/"表示,如 E/B、B/C。

2. 土壤的功能有哪些? 土壤功能的退化有哪些表现?

土壤功能

- (1) 维持动植物生命: 生命体的多样性和生产力都是靠土壤。通常土壤越多产, 动植物多样性越丰富土壤为植物生长提供了物理支撑、水和空气、必需元素。以保护稀有动植物为目的, 确保土壤能够为植物和动物提供栖息场所。土壤, 无论是作为还是可能作为某种特殊或稀有物种的栖息地, 都具有很高的保护价值。土壤作为动植物栖息地的功能(或潜在动植物群落发展地)对于保护和提高生物多样性具有重要作用。土壤可以固定植物根系, 具有自然肥力, 能够促进作物生长, 进行农业生产。这是土壤被人类最早认识的功能之一, 包括农业、林业生产, 粮食作物和经济作物生产。
- (2)调节水分: 土壤控制雨水、融雪水、灌溉水流动。水和溶质沿着地面或深入地表流动。土壤作为自然界组成部分,与其他环境因素的交互过程中所发挥的功能。包括①水分循环功能,即土壤在水循环中,对水分渗透与保持的数量与质量;②养分循环功能,即在养分循环中,对植物营养的供给能力;③碳存储功能,即在碳循环中,土壤对有机碳和无机碳的存储功能,尤其是对有机碳的存储功能;④缓冲过滤功能,即土壤对重金属的缓冲过滤功能;⑤分解转化功能,即土壤对有机污染物的分解转化功能。
- (3) 过滤潜在的污染物: 土壤中的矿物和微生物起到给有机和无机材料渗透、缓冲、退化、固化、消毒的作用,包括工业和城市副产物以及大气沉积物。
 - (4) 营养物质的循环. 碳氮磷和许多其他营养物质通过土壤被储存、转化、循环。
- (5) 为建筑提供根基。土壤作为人类生活和居住的环境,有提供建筑、休闲娱乐场所,维护人类健康发展的功能。健康良好的土壤在提升城市环境质量中发挥着重要的作用,但这一作用往往被忽视。土壤能够增加空气的湿度同时可以明显减少灰尘的数量,包括空气中的微小尘埃。植物可以过滤空气中的尘埃,当尘埃进入土壤,会被分解和矿化。若土壤被封闭,则失去了相应的功能。土壤作为人类的居住环境,与人类生活息息相关,其污染与否直接关系着人类的健康。
- (6) 其他功能:文化遗产、水净化和减少土壤污染、气候调控、营养物质的循环、生物栖息地、调节洪水、药物和基因来源、碳的固定(碳源)、,提供食物、纤维及燃料、提供建筑材料、人类建筑的根基等。

退化表现

土壤退化又称土壤衰弱,是指土壤肥力衰退导致生产力下降的过程。是土壤环境和土壤理化性状恶化的综合

表征。

现象:有机质含量下降(主要标志),营养元素减少,土壤结构遭到破坏,土壤侵蚀,土层变浅,土体板结,土壤盐化、酸化、沙化等。在干旱、半干旱地区,原来稀疏的植被受破坏,土壤沙化,就是严重的土壤退化现象。

土壤退化主要是由土地利用不合理,特别是丘陵山区不科学的农业耕作措施引起。防治土壤退化是一个系统工程,重点在于防治土壤水蚀和土壤风蚀,对已严重退化的土壤加强改土培肥,或退耕还林还草等。

土壤物理退化:

土壤物理退化主要有土层变薄、土壤沙化或砾石化、土壤板结紧实等, 前三者主要是由土壤侵蚀引起的, 而土壤板结紧实主要是耕作栽培措施不当所致, 特别是随着农业机械化的提高, 机械作业导致土壤压板也越来越严重。

土壤侵蚀也称水土流失,是指表层土壤或成土母质在水、风、重力等力量的作用下,发生各种形式的剥蚀、搬运和再堆积的现象。可见土壤侵蚀包括水力、风力、重力和冻融等类型。

水力侵蚀是指由于地表水的径流,导致土壤随水流走的现象,是最普遍、最广泛、最严重的一种土壤侵蚀,所以一般将土壤侵蚀视为水土流失。气候、地形、地貌等,降雨强度、降雨量、地形的坡度、地表覆盖状况等是影响土壤侵蚀的主要因素。

风力侵蚀是指风将表层土壤吹走的现象,一般当风速 > 4~5 m/s 时,就会产生风力侵蚀的现象,当风速达 8 m/s 时,风力侵蚀就很严重。风力侵蚀的结果往往导致表层土壤沙化或砾石化,最终成为沙漠。

重力侵蚀是指在重力的作用下、土体发生位置移动的现象、常常形成滑坡和泥石流等灾难。

冻融侵蚀是指由于结冰和融化, 使土体松散, 并发生位移的现象。

土壤化学退化:

土壤化学退化包括土壤有效养分含量降低、养分不平衡、可溶性盐份含量过高、土壤酸化碱化等。长期单一的耕作种植制度,不仅过度消耗某些养分,造成土壤养分不平衡,而且有害有毒的物质增加,直接影响作物的生长。

过度依赖化学肥料,加上不合理的施用化学肥料,特别是单一地施用氮磷化肥,不仅不会提高作物产量,而且还会降低品质,还容易造成土壤养分不平衡,养分流失也会加剧,对水体等环境造成危害。

长期施用生理酸性化学肥料会导致土壤酸化,相反,长期施用生理碱性肥料会提高土壤碱度。保护地长期大量施用肥料,还会导致土壤盐份增加,产生盐类浓度障碍。不合理灌溉也会提高地下水位,引起土壤次生盐渍化。

土壤生物退化:

土壤生物退化主要指土壤微生物多样性减少、有害生物增加、生物过程紊乱等。不同于土壤生物污染是由于人为地引入外来物种或基因,土壤生物退化主要是由于不科学的农业耕作措施,如单一的耕作制度、过度依赖化学肥料、大量施用农药等,导致土壤生物数量减少,群落结构改变,有害生物数量增加,而有益生物数量减少。

3. 土壤质地的分类方法及其意义?

土壤矿物质是由风化与成土过程中形成的不同大小的矿物颗粒组成。土粒大小不同,其化学组成和理化性质有很大差异。可按照土粒粒径的大小及其性质分成若干粒级。世界各国通常有不同的土壤粒级的划分标准。

卡庆斯基制土粒分级.

卡庆斯基制为双级分类法,即按物理性砂粒 (> 0.01 mm) 和物理性粘粒 (< 0.01 mm) 的质量分数,将土壤划分为砂土、壤土和粘土三类九级。可归纳为以下几个步骤:

- 根据物理性粘粒含量,将土壤分为三大质地类型九种质地,通过查表确定。
- 根据砂粒(砂质)、粗粉粒(粗粉质)、中细粉粒(粉质)、粘粒含量(粘质),进一步划分质地,确定质地详细名称,格式为"第二优势粒级+第一优势粒级+质地名称"。
- 根据石砾含量,在质地详细名称之前加上石质描述,石砾含量小于 0.5%为非石质土, 0.5%~5%为轻石质土, 5%~10%为中石质土,大于 10%为重石质土。

卡庆斯基制的质地分组中考虑到土壤类型不同,对草原土壤及红黄壤、灰化土类和碱化及强碱化土壤有不同 质地分组标准。

美国土壤质地分类制: 美国土壤质地分类标准是由美国农业部制定的,它采用 **三角坐标图解法**。等边三角形的三条边分别代表黏粒 (< 0.002 mm)、粉粒 (0.002 ~ 0.05 mm) 及砂粒 (0.05 ~ 2 mm) 的含量 (%)。

国际制:在国际制中,根据粘粒含量将质地分为三类即:粘粒含量小于15%为砂土类、壤土类,粘粒含量15%~25%为粘壤土类,粘粒含量大于25%为粘土类,根据粉砂粒含量,凡粉粒含量大于45%的,在质地名称前冠"粉砂质":根据砂粒含量,凡砂粒含量大于55%的,在质地名称前冠"砂质"。

FAO 制: FAO 制与美国制的关系如下: 粗质地是粘粒少于 18%且砂粒大于 65%, 包括砂土、壤砂土、砂壤土的全部或一部分; 中质地包括砂壤土、壤土、砂粘壤土、粉砂壤土、粉砂土、粉砂粘壤土和粘壤土的全部或一部分, 其粘粒含量少于 35%, 砂粒含量少于 65%, 如果粘粒含量出现最小值 18%, 可能出现的砂粒含量最高值是 82%; 细质地包括粘土、粉砂粘土、砂粘土、粘壤土和粉砂粘壤土的部分或一部分, 粘粒含量超过 35%。

中国土壤质地分类制:

结合中国土壤的特点,在农业生产中主要采用前苏联的卡庆斯基的质地分类。中国拟定的土壤质地分类是按沙粒、粉粒和粘粒的质量分数划分出砂土、壤土和粘土三类11级的。

对石砾含量较高的土壤制定了石砾性土壤质地分类标准。根据石砾含量,当其小于 1%时为无砾质 (质地名称前不冠名),1%~10%时为少砾质,大于 10%为多砾质。

凡是黏粒含量大于30%的土壤均划分为黏质土类而砂粒含量大于60%的土壤均划分为砂质土类。

中国土壤质地分类制尚不十分完善,主要为:主要质地分类中使用的黏粒是细黏粒 (< 0.001 mm),与粒级制中黏粒划分不统一园中国制中三粒级互不衔接;不能构成三角质地图,不便查用;难以反映黏质土壤受粗粉质影响的问题。

4. 土壤的组分主要有哪些, 各组分有什么作用?

土壤里的物质可以概括为三个部分. 固体部分、液体部分和气体部分。

土壤固相包括土壤矿物质和土壤有机质。土壤矿物质占土壤的绝大部分,约占土壤固体总重量的90%以上。 土壤有机质约占固体总重量的1%~10%,一般在可耕性土壤中约占5%,且绝大部分在土壤表层。土壤液相是指 土壤中水分及其水溶物。土壤中有无数孔隙充满空气,即土壤气相,典型土壤约有35%的体积是充满空气的孔 隙。所以土壤具有疏松的结构。

土壤矿物质.

土壤矿物质是岩石经过物理风化和化学风化形成的。按其成因类型可将土壤矿物质分为两类:一类是原生矿物,它们是各种岩石(主要是岩浆岩)受到程度不同的物理风化而未经化学风化的碎屑物,其原来的化学组成和结晶构造都没有改变;另一类是次生矿物,它们大多数是由原生矿物经化学风化后形成的新矿物,其化学组成和晶体结构都有所改变。在土壤形成过程中,原生矿物以不同的数量与次生矿物混合成为土壤矿物质。

土壤中最主要的原生矿物有四类: 硅酸盐类矿物、氧化物类矿物、硫化物类矿物和磷酸盐类矿物。其中硅酸盐类矿物占岩浆岩重量的80%以上。

土壤中次生矿物的种类很多,不同的土壤所含的次生矿物的种类和数量也不尽相同。通常根据其性质与结构可分为三类。简单盐类、三氧化物类和次生铝硅酸盐类。

土壤有机质.

土壤有机质是土壤中含碳有机化合物的总称。一般占固相总重量的10%以下,却是土壤的重要组成部分,是土壤形成的主要标志,对土壤性质有很大的影响。

土壤有机质主要来源于动植物和微生物残体。可以分为两大类,一类是组成有机体的各种有机化合物,称为非腐殖物质,如蛋白质、醋类、树脂、有机酸等,另一类是称为腐殖质的特殊有机化合物,它不属于有机化学中现有的任何一类,它包括腐殖酸、富里酸和腐黑物等。

土壤生物.

土壤生物是指部分或全部生命过程生活在土壤中的生物。土壤生物的大小从能消化腐烂有机物的微生物,到主要生活在其他土壤生物上的小型哺乳动物不等,它们在维持土壤肥力、结构、排水和通气等方面发挥着重要作用。它们也分解动植物残骸,释放储存的营养物质,并且把它们转变成可供植物使用的形式。但有些土壤生物是害虫。

土壤水分:

土壤水分是土壤的重要组成部分,主要来自大气降水和灌溉。在地下水位接近地面 (2~3 m) 的情况下,地下水也是上层土壤水分的重要来源。此外,空气中水蒸气遇冷凝成为土壤水分。

水进入土壤以后,由于土壤颗粒表面的吸附力和微细孔隙的毛细管力,可将一部分水保持住。但不同土壤保持水分的能力不同。砂土由于土质疏松,孔隙大,水分容易渗漏流失,粘土土质细密,孔隙小,水分不容易渗漏流失。气候条件对土壤水分含量影响也很大。

土壤水分井非纯水,实际上是土壤中各种成分和污染物溶解形成的溶液,即土壤溶液。因此土壤水分既是植物养分的主要来源,也是进入土壤的各种污染物向其他环境圈层(如水圈、生物圈等)迁移的媒介。

土壤中的空气

土壤空气组成与大气基本相似,主要成分都是 N_2 、 O_2 和 CO_2 。其差异是:①土壤空气存在于相互隔离的土壤孔隙中,是一个不连续的体系;②在 O_2 和 CO_2 含量上有很大的差异。土壤空气中 CO_2 含量比大气中高得多。大气中 CO_2 含量为 $0.02\% \sim 0.03\%$,而土壤空气中 CO_2 含量一般为 $0.15\% \sim 0.65\%$,甚至高达 5%,这主要由于生物呼吸作用和有机物分解产生。氧的含量低于大气。土壤空气中水蒸气的含量比大气中高得多。土壤空气中还含有少量还原性气体,如 CH_4 、 CH_4 CH_4 、 CH_4 CH_4 、 CH_4 $CH_$

5. 土壤环境污染有哪些类型, 成因是什么?

土壤污染是指人类活动所产生的污染物通过各种途径进入土壤,其数量和速度超过了土壤的容纳和净化能力,从而使土壤的性质、组成及性状等发生变化,使污染物质的积累过程逐渐占据优势,破坏了土壤的自然生态平衡,并导致土壤的自然功能失调、土壤质量恶化的现象。

土壤污染的类型目前并无严格的划分。如从污染物的属性来考虑,一般可分为有机物污染、无机物污染、生物污染和放射性物质的污染。

有机物污染.

可分为天然有机污染物与人工合成有机污染物,这里主要是指后者,其中数量较大而又比较重要的是化学农药。化学农药的种类繁多,主要分为有机氯和有机磷两大类。

成因.

• 人们在耕种过程中不适当地使用农药、化肥, 其残余物进入土壤中形成污染。

- 工业废弃物、日常生活中部分难降解废弃物,如塑料袋。
- 塑料地膜由于管理不善部分弃置在田间,近年来,逐渐成为一种新的有机污染物。

无机物污染.

主要成分分为两种: 氮、磷等无机化学肥料; 砷、镉、铜、锌等无机重金属离子。成因:

- 天然源: 随地壳变迁、火山爆发、岩石风化等天然过程进入土壤。
- 人为源.
 - 。 化学肥料的滥用。
 - 。 采矿、冶炼、机械制造、建筑材料、化工等生产部门的排放。
 - 。 生活垃圾中的煤渣, 也是土壤无机物的重要组成部分。

土壤生物污染.

是指一个或几个有害生物种群,从外界侵入土壤,大量繁殖,破坏原来的动态平衡,对人类健康与土壤生态系统造成不良影响。有害微生物类如肠细菌、炭疽杆菌、破伤风杆菌、肠寄生虫(蠕虫)、霍乱弧菌、结核杆菌等。

成因:造成土壤生物污染的主要物质来源是未经处理的粪便、垃圾、城市生活污水、饲养场与屠宰场的污物等。其中危害最大的是传染病医院未经消毒处理的污水与污物。

土壤放射性物质的污染.

是指人类活动排放出的放射性污染物,使土壤的放射性水平高于天然本底值。放射性污染物是指各种放射性 核素,它的放射性与其化学状态无关。

成因. 放射性核素可通过多种途径污染土壤。

- 放射性废水排放到地面上。
- 放射性固体废物埋藏处置在地下。
- 核企业发生放射性排放事故。
- 大气中的放射性物质沉降。
- 施用含有铀、镭等放射性核素的磷肥与用放射性污染的河水灌溉。

6. 土壤环境污染防治措施有哪些?

防: 控制和消除土壤污染源。

控制和消除土壤污染源,是防止污染的根本措施。土壤对污染物所具有的净化能力相当于一定的处理能力。 控制土壤污染源,即控制进入土壤中的污染物的数量和速度,通过其自然净化作用而不致引起土壤污染。

- (1)制定相关法律法规降低土壤遭受污染的可能和程度:例如《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995)、《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)、《工业企业土壤环境质量风险评价基准》(HJ/T 25-1999)。
- (2) 控制和消除工业 "三废" 排放: 推广闭路循环, 无毒工艺, 以减少或消除污染物的排放。对所排放的 "三废" 要进行净化处理, 并严格控制污染物排放量和浓度, 使之符合排放标准。
- (3) 加强土壤污灌区的监测和管理:对污水进行灌溉的污灌区,要加强对灌溉污水的水质监测,了解水中污染物质的成分、含量及其动态,避免带有不易降解的高残留的污染物随水进入土壤,引起土壤污染。
- (4) 合理施用化肥和农药:禁止或限制使用剧毒、高残留性农药,根据农药特性合理施用,制订使用农药的安全间隔期。发展生物防治措施。
 - (5) 增加土壤容量和提高土壤净化能力:增加土壤有机质含量、砂掺粘改良性土壤,以增加和改善土壤胶体

的种类和数量,增加土壤 对有害物质的吸附能力和吸附量。发现、分离和培养新的微生物品种,以增强生物降解作用。

- (6) 建立监测系统网络. 定期对辖区土壤环境质量进行检查, 建立系统的档案资料。
- 治. 治理土壤污染的措施。
- (1) 沉降法: 将取自于天然水体(如河水)的灌溉用水,先引入一沉降池,以除去水中吸附了有害物质的颗粒物。
- (2) 稀释法: 将污染灌溉水以清净的水稀释到无害程度的方法。对酸性强的灌溉用河水同时使用稀释法和 加药剂的方法可收到更好的效果。
 - (3) 铺垫客土法:对受污染的本土在其上层铺垫一层非污染客土。
 - (4) 排土法: 将污染土层移去, 用作敷设道路路基、建筑物地基等的方法。
- (5) 混层法和倒转层法: 将表层污染土与下层清洁土经翻耕后两相混合的方法。使用这种方法实际上是对污染土起了掺稀的作用。在表土污染程度较高的情况下,甚至可采用倒转层法,即将上下土层易位的方法。
- (6) 土壤改良法:主要是用化学类方法。例如向土壤投加石灰、磷酸盐、硅酸盐等化学物质,能达到改性土壤的目的。
- (7) 生态工程措施:利用某些特定的动植物和微生物较快地吸走或降解土壤中的污染物质,而达到净化土壤的目的。

7. 分析土壤胶体的阳离子交换机制,该性能有什么环境作用?

阳离子交换机制

土壤胶体粒子具有吸附某些阳离子或阴离子的性质。在一定条件下,这些被吸附的阳离子或阴离子可以被土壤溶液中另外的阳离子或阴离子置换出来,这种现象称为土壤的离子交换。

土壤胶体阳离子交换吸附过程除以离子价为依据进行等价交换和受质量作用定律支配外,各种阳离子交换能力的强弱,主要依赖于以下因素.

- 电荷数, 离子电荷数越高, 阳离子交换能力越强。
- 离子半径及水化程度: 同价离子中, 离子半径越大, 水化离子半径就越小, 因而具有较强的交换能力。

土 壤 中 含 量 较 多 的 阳 离 子 有 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 H^+ 、 NH_4^+ , 也 是 容 易 发 生 交 换 的 离 子 , 一 些 有 机 阳 离 子 也 可 以 发 生 交 换 。 土 壤 中 一 些 常 见 阳 离 子 的 交 换 能 力 顺 序 如 下 : $Fe^{3+} > Al^{3+} > H^+ > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ 。

土壤的可交换性阳离子有两类:一类是致酸离子,包括H+和Al³⁺;另一类是盐基离子,包括Ca²⁺、Mg²⁺、K+、Na⁺、NH₄+等。当土壤胶体上眼附的阳离子均为盐基离子,且已达到吸附饱和时的土壤,称为盐基饱和土壤。当土壤胶体上吸附的阳离子有一部分为致酸离子,则这种土壤为盐基不饱和土壤。在土壤交换性阳离子中盐基离子所占的百分数称为土壤盐基饱和度。土壤盐基饱和度与土壤母质、气候等因素有关。

土壤的离子交换能力用离子交换容量 (IEC) 表示, 单位为 mmol/kg, 不同土壤的阳离子交换量不同:

- 不同种类胶体的阳离子交换量的顺序为: 有机胶体>蒙脱石>水化云母>高岭土>含水氧化铁、铝。
- 土壤质地越细, 阳离子交换量越高。
- 土壤胶体中 SiO₂/R₂O₃ 比值越大, 其阳离子交换量越大, 当 SiO₂/R₂O₃ 小于 2, 阳离子交换量显著降低。
- 因为胶体表面-OH 基团的离解受 pH 的影响, 所以 pH 值下降, 土壤负电荷减少, 阳离子交换量降低, 反之, 交换量增大。

土壤的离子交换作用改变了某些阳离子的有效性,使植物对这些元素的有效利用受到影响,土壤的离子交换作用还可以改变离子在土壤中的迁移能力。

环境作用

土壤是环境中污染物迁移转换的重要场所,土壤胶体以其巨大比表面积和带电性使得土壤具有吸附性。土壤的吸附性和离子交换性能又使得它成为重金属类污染物的主要归属。

土壤阳离子交换性能对于研究污染物的环境行为有重大意义。它能调节土壤溶液的浓度,保证土壤溶液成分的多样性,因而保证了土壤溶液的生理平衡,同时还可以保持养分免于被雨水淋失。

CEC 的大小基本上代表了土壤可能保持的养分数量,及保肥性的高低。阳离子交换量的大小可以作为评价土壤保肥能力的指标。阳离子交换量是土壤缓冲性能的主要来源,是改良土壤和合理施肥的重要依据。

- 一般地: < 10 cmol/kg 保肥力弱: 10~20 cmol/kg 中等: > 20 cmol/kg 保肥力强。
 - 影响土壤酸度:源于土壤胶体吸附的 H、Al 离子参与交换,影响土壤酸度。(潜性酸度)
 - 影响土壤碱度. 源于土壤胶体吸附的钠离子与水的交换。
 - 影响土壤胶体的缓冲作用: 胶体的含量越大, 阳离子的交换容量越大, 盐基饱和度越大, 则土壤胶体的缓冲能力越强。
 - 影响土壤的氧化还原电位:由于土壤胶体对可变价态金属离子的吸附交换,可间接影响土壤的氧化还原电位,从而影响土壤的氧化还原反应和环境行为。

8. 农药有哪些类型,结构有什么特点?

农药类型

农药是指防治农作物病害、虫害、草害、鼠害和调节植物生长的药剂。农药的种类繁多,可根据农药的原料、防治对象及用涂、作用方式等进行分类。

- 按农药的原料来源可分有机农药、无机农药、植物性农药、微生物农药等。
- 按农药的作用方式可分胃毒剂、触杀剂、熏蒸剂、内吸剂、不育剂、拒食剂等。
- 根据加工剂型可分为可湿性粉剂、可溶性粉剂、乳剂、乳油、浓乳剂、乳膏、糊剂、胶体剂、熏烟剂、 熏蒸剂、烟雾剂、油剂、颗粒剂、微粒剂等。
- 按农药的防治对象和农业上的用途可分杀虫剂、杀螨剂、杀线虫剂、杀软体动物剂、杀鼠剂、杀菌剂、除草剂、脱叶剂、植物生长调节剂、粮食熏蒸剂等。其中以杀虫剂的品种最多,用量最大,许多杀虫剂兼有杀螨的作用、称为杀虫杀螨剂。
 - 。 杀虫剂可分为有机磷杀虫剂 (如对硫磷、敌敌畏); 有机氯杀虫剂 (如滴滴涕); 氨基甲酸酯类杀虫剂 (如西维因); 脒类杀虫剂 (如杀虫脒); 有机氯杀虫剂 (如氯乙酰胺); 无机杀虫剂 (白砒); 熏蒸剂 (如溴甲烷)等等。
 - 。 杀菌剂可分无机杀菌剂; 有机硫杀菌剂 (如灭菌丹); 有机氯杀菌剂 (如五氯硝基笨); 有机磷杀菌剂 (如稻瘟净)等等。

结构特点

表 1 常见农药结构特点

农药类型	作用方式	稳定性	
有机磷	触杀、胃毒、 (无) 内吸	受热、遇碱分解	
有机氯	非内吸性触杀、胃毒	受热分解、易产生有毒气体、遇碱分解、易光解	

农药类型	作用方式	稳定性	
氨基甲酸酯	触杀、胃毒、内吸	受热、中性弱碱稳定	
(二) 硫代氨基甲酸 酯	广谱性	高温、潮湿、酸性易分解,不能与碱性药剂和含铜药剂混 用	
拟除虫菊酯	触杀、胃毒,无内吸和熏 蒸	对酸稳定,对碱不稳定,对光、热稳定	
烟碱类	触杀、胃毒和内吸渗透	对碱不稳定,对光稳定	
(磺酰) 脲类	内吸传导	常温中性对光稳定、酸碱易水解	
沙蚕毒素 / 有机氮类	胃毒、触杀、内吸	受热、遇碱分解	
酰胺类	内吸传导、触杀	常温中性稳定、强酸强碱水解	
吡啶类	触杀、内吸	常温弱酸弱碱稳定、对光稳定	
三嗪类	内吸传导、触杀	常温弱酸弱碱稳定	
咪唑啉酮类	内吸传导	酸性及中性条件下稳定,遇碱分解	
苯基羧酸类	内吸传导	常温稳定	
二苯醚类	触杀、内吸	常温稳定	

9. 化肥有哪些类型, 化学形态有什么特点?

主要有氮肥、磷肥、钾肥三个品种,全为无机态。氮肥中,氮形态多为铵态、硝态,尿素为尿素态,石灰氮为酰胺态。钾肥即为不同酸根的钾盐。磷肥中磷的存在形式大多为+5 价的磷酸及磷酸盐,偏磷酸盐。

化肥种类 常用化肥 在作物生长中的作用 尿素: CO(NH₂)₂ 氮是作物体内蛋白质、核酸和叶绿素的组成元素。氮肥能 氨水: NH₃⋅H₂O 氮肥 促进作物的茎叶生长茂盛, 叶色浓绿。 铵盐: NH4HCO3、NH4Cl 硝酸盐: NH₄NO₃、NaNO₃ 磷矿粉: Ca₃(PO₄)₂ 磷肥能促进作物根系发达,增强抗寒抗旱能力,还能促进 磷肥 钙镁磷肥 作物提早成熟, 穗粒增多, 籽粒饱满。 过磷酸钙: Ca(H₂PO₄)₂ 和 CaSO₄ 硫酸钾: K₂SO₄ 钾肥能保证各种代谢过程的顺利进行、促进作物生长、增 钾肥 氯化钾: KCl 强抗病虫害和抗倒伏能力。 磷酸二氢铵: NH₄H₂PO₄ 同时含有两种或两种以上的营养元素, 能同时均匀地供给 作物几种养分, 充分发挥营养元素间的相互作用, 有效成 复合肥料 磷酸氢二铵: (NH₄)₂HPO₄ 硝酸钾: KNO₃ 分高。

表 2 常见化肥种类

铵态氮肥的共同特性:

- 铵态氮肥易被土壤胶体吸附, 部分进入粘土矿物晶层。
- 铵态氮易氧化变成硝酸盐。
- 在碱性环境中氨易挥发损失。

- 高浓度铵态氮对作物容易产生毒害。
- 作物吸收过量铵态氮对钙、镁、钾的吸收有一定的抑制作用。

硝态氮肥的共同特性.

- 易溶于水, 在土壤中移动较快。
- NO₃ 吸收为主吸收,作物容易吸收硝酸盐。
- 硝酸盐肥料对作物吸收钙、镁、钾等养分无抑制作用。
- 硝酸盐是带负电荷的阴离子,不能被土壤胶体所吸附。
- 硝酸盐容易通过反硝化作用还原成气体状态 (NO、N2O、N2) , 从土壤中逸失。

10. 化学农药在土壤中被吸附的过程是什么样的,有哪些影响因素?

土壤对农药的吸附是影响农药在土壤中动态行为的最重要因素之一。进入土壤的农药通过物理吸附、物理化学吸附、氢键结合和配价键结合等形式吸附在土壤颗粒表面,而使农药残留于土壤中。土壤对农药的吸附可以使农药暂时保持气态、溶解态或者悬浮态于土粒表面,不仅会影响农药在土壤中的挥发和移动性能,而且还会影响农药在土壤中的生物与化学降解特性。

土壤吸附农药的机理.

- (1) 离子交换式吸附:这种吸附是以离子键结合的。有些农药在土壤溶液中离解为有机阳离子的形式,容易与土壤粘土矿物和有机质上的阳离子起交换作用,被带负电荷的胶体吸附。
- (2) 配位体交换吸附:这种吸附作用的产生是由于农药分子置换了一个或者几个配位体。发生配位交换吸附的必要条件是农药分子比被置换的配位体具有更强的配位能力。在土壤及其组成中,可进行交换的配体通常是结合态水分子。
- (3) 氢键结合吸附: 当农药分子和土壤组分具有-NH、-OH 或者 O、N 原子时容易形成氢键,在两个带有负电荷的原子之间形成桥,其中一个原子与氢原子共价结合,而另一个原子与氢靠静电力结合。
- (4) 范德华力吸附: 范德华引力是由几种短程偶极矩相互作用产生的。非离子型、非极性或者弱极性农药分子与土壤之间的吸附作用主要是由范德华引力产生的。
- (5) 疏水性结合:农药的非极性或者弱极性基团与土壤有机质分子的疏水部分相结合而被吸附,土壤有机质中的疏水性物质、类脂化合物等可能是这种吸附的吸附点。
- (6) 电荷转移: 当电子从一个富电子供体转移到一个缺电子受体时,两者间产生的静电引力,形成电荷转移型配合物。含有 π 电子或者未成对电子结构的分子能够产生这种结合。电子转移作用只能在近距离粒子间发生。

影响土壤吸附化学农药的因素: 主要决定于农药性质、土壤性质、相互作用条件。

- (1) 农药性质:农药的分子结构、电荷特性和水溶能力是影响吸附的主要因素。
 - 几何尺寸大、伸展平直又有柔性的分子可与土壤胶粒表面以较大面积接触、吸附力也大。
 - 凡具有-NHR、-OCOR、-NH₂、-NHCOR、-OH、-CONH₂、 R_3N^+ -官能团的分子都有较强的被吸附能力,且该能力按以上次序递增。
 - 能离解为离子的农药被吸附力强。
 - 相对说来,极性分子电性较弱,被吸附能力也相应较弱;非离子型或中性分子可在电场作用下暂时极化,就此被吸附在带电荷的土壤胶粒上,但这种吸附力较弱。
 - 正辛醇/水分配系数是分子疏水性指标, 此值越大的农药其被吸附能力越强。
- (2) 土壤性质: 影响吸附的主要因素是土壤黏粒和有机质的种类、含量及组成特征。
 - 粘土矿物和有机质的含量、组成特征以及铝、硅氧化物和其水合物的含量: 这些物质或者经由电荷特

- 性,或者借助含 O、N、S 的官能团,或者凭借其巨大比表面积对农药分子进行吸附。土壤有机质和各种粘土矿物对非离子型农药吸附能力的顺序是。有机质 > 蛭石 > 蒙脱土 > 伊里石 > 绿泥石 > 高岭土。
- 土壤溶液的 pH 值: 土壤胶粒表面通常带有电荷,当介质 pH 值小于其等电点时,它们的表面带正电, 否则带负电。由于土壤组分的等电点大多较低,在土壤溶液相对较高的 pH 值条件下,它们的胶粒表面 大多带负电。因此在土壤溶液中易离解为阳离子的农药,具有较强的被吸附能力。

11. 化学农药在土壤中的降解途径有哪些, 有哪些影响因素?

土壤中农药的转化受到土壤物理和化学性质的影响。例如:粘土矿物、金属氧化物、金属氢氧化物和金属离子以及土壤有机物质,在农药分解的很多反应中起催化剂作用。农药的水解是在土壤水的参与下进行的。由于农药与腐植物质的游离基反应,土壤组成部分和农药的分子结构都会产生变化。农药在土壤的降解过程有化学的、光化学的和生物降解三种,其中以生物降解为主。由于土壤透光率较低,光降解只发生在土壤表面上,作用较小。化学降解以水解为主。[1]

化学降解:

(1)水解式降解:这种降解多见于有机氯杀虫剂行业均三氮苯类除草剂,其影响因素有:温度、湿度、pH和粘土矿物组成。对于有机氯杀虫剂而言,在呈强酸性反应和有机质含量高的土壤中水解进行较为迅速。不同化学组成的粘土对杀虫剂的分解具有不同的影响。比如:在胡敏酸的数量和阿特拉津的水解之间没有发现直接的依赖关系,相反地,在富里酸的数量和阿特拉津的水解之间则存在直接的相关关系。粘土矿物中蒙脱石积极参与均三氮苯的水解。交换性阳离子可促进均三氮苯的水解。例如:能释放氢离子和铝离子的蒙脱石可增强阿特拉津的水解,而能释放钙离子或铜离子的蒙脱石则可以抑制其水解。

同时,农药的水解速率和化学结构以及反应条件有关。在水溶液中。大多数有机磷农药在pH 1~5之间最为稳定,但在碱性溶液中稳定性要低很多。比如pH 值为 7~8 时,水解速率猛升,pH 值每增加一个单位,水解速率几乎增加 10 倍 (事实上,碱催化酯合成与水解效率比酸催化好的多,比如肉桂酸酯的合成与水解,用 DMSO溶剂、KOH 催化比用酸催化速率和产率均大 3 倍)。温度的影响也很大,大约每升高 10 摄氏度,水解速率就要增加 4 倍。

在碱性条件下的水解反应,实际上是羟基离子的催化水解作用。在土壤环境中,除了碱性催化水解以外,有 机磷农药还可以收到某些金属离子或金属离子与某些螯合剂结合的螯合物所催化水解。例如,土壤中的氨基酸与 铜、铁、锰等金属离子所组成的螯合物就是很好的催化有机磷农药水解的催化剂。

- (2) 氧化还原型降解. 许多含硫农药常在土壤中遭到氧化。例如在灭菌土壤中,萎锈灵能转化成它的亚砜,对硫磷能氧化成对氧磷。有机氯农药 DDT 转化为 DDD, 艾氏剂经过环氧化作用形成狄等。农药在土壤中的非生物氧化的其他例子包括 3-杀草强的分解和甲拌磷的硫氧化。某些无机金属离子也可以催化氧化还原反应。
- (3) 形成亚硝基化合物的降解:这种反应只有在 pH $3\sim4$ 的条件下存在过量的硝酸盐时产生,但是一般来说土壤中不存在过量的硝酸盐。在自然条件下能形成硝基化合物的残留硝酸盐量是不多的,而且只有极小的一部分可能转化为亚硝基化合物。在 pH $5\sim7$ 的肥沃土壤上施用 2 mg/kg 阿特拉津和极大量氮(100 mg/kg)时,有可能形成 N-亚硝基阿特拉津。多种农药组成中都包含亚硝基化合物,这种化合物也含于添加剂中。但同时也有实验证明,亚硝酸盐与二级胺在 pH $1\sim3$ 作用下,即可反应生成 N-亚硝基化合物,该化合物是公认的致癌物质。
- (4) 在土壤中存在有游离基的条件下产生的其他类型降解: 杀草强在其和土壤中的游离基相互作用时发生降解。DDT 通过粘土矿物扩散有助于其向 DDE 转化。

影响因素.

• 土壤 pH 值。这主要是影响水解反应的速率。

- 土壤氧化还原电位,氧气含量,以及 R·、OH·等自由基的存在。影响氧化反应。
- 土壤可以被粘粒表面、金属离子、氢离子、氢氧根离子、游离氧及有机质等作用而催化。

光化学降解.

农药分子吸收相应波长的光子,发生化学键断裂,形成中间产物自由基,自由基与溶剂或其它反应物反应,引起氧化、脱烷基、异构化、水解、置换反应等,得到光解产物。农药光降解作用,形成的产物有的毒性较母体降低,有的毒性较母体更大。

由于紫外线的穿透能力较弱,只有残留在土壤表面上的农药产生这种降解反应。光化学反应降解的强度决定于光作用的持续时间、光波长度、化学物质状态、携带物体或溶剂对光的敏感性、溶液 pH 和水的有无。有研究表明,同一农药在不同土壤的光降解速率基本相同,但不同农药在同一种土壤表面的光解速率则相差很大。在自然条件下,虽然阳光只照射地表,但施用的农药也大多残留在土壤表层,因此,光降解对于农药降解是极为重要的。

光分解现象,主要有异构化、氧化、水解和置换反应,大部分除草剂、DDT 以及某些有机磷农药等都能够发生光降解过程。

光降解过程中首先是光能使农药分子中的化学键断裂而形成自由基,这种自由基是异常活跃的中间产物,然 后自由基再与溶剂或其它反应物相作用,得到光解产物。

在紫外线照射时,如果有水或者湿气存在,就能使磷酸酯水解,水解发生的部位往往是在最具有酸性的酯基上。对硫磷和辛硫磷水解产生对硝基酚。毒死蜌受到紫外线或者日光照射,如果有水共存时,就放出 3,5,6-三氯-2-吡啶醇。这个吡啶醇进一步光解脱氯,形成一系列二醇、三醇、四醇,这些醇都极易氧化,终至吡啶环打开而放出二氧化碳。但是干燥状态下,光分解速度则大大减慢。

有机氯农药在紫外光作用下,其反应过程主要有两种类型:一类是分子内部的重新排列形成与原化合物相似的同分异构体:另一类是脱氯过程。

影响因素.

- 土壤质地, 高孔隙度土壤可以加快农药的迁移速率并使光能穿透更深的土层, 使光解更易发生。
- 土壤水分含量, 水分增加能增强农药在土壤中的移动性。
- 土壤矿物组分, 粘粒矿物相对表面积和电荷密度大, 利于降解。
- 土壤厚度、光解一般局限在土表面 1 mm 内。
- 其他物质的猝灭和敏化作用。

微生物降解.

生物降解中,土壤中微生物的生命活动是农药降解的最主要因素。此外,包括蚯蚓在内的非脊椎动物对农药的代谢作用也是很重要的。还有些农药能够在摄入植物体内后被代谢降解。农药生物降解的最终产物是二氧化碳和水,如分子中还含有S、N、P还能够生成硫酸盐、硝酸盐和磷酸盐。

- (1) 脱氯作用:有机氯农药 DDT 等化学性质稳定,在土壤中残留长,通过微生物作用脱氯,使 DDT 变成 DDD,或者是脱氢脱氯变成为 DDE,而 DDE 和 DDD 都可以进一步氧化为 DDA。DDT 在耗氧条件下分解很慢,降解物 DDE、DDD 毒性虽然比 DDT 低很多,但是 DDE 仍然有慢性毒性,并且其水溶性比 DDT 大。应该注意此类农药分解产物在环境中的积累。
- (2) 脱烷基化作用:如三氯苯农药大部分为除草剂,微生物常常使其发生脱烷基作用。不过这种作用并不伴随发生去毒作用,例如二烷基胺三氮苯形成中间产物比它本身毒性还大,只有脱胺基和环破裂才能变为无毒物质。
 - (3) 酰胺、酯的水解:如磷酸酯农药对硫磷、马拉硫磷、苯酰胺类除草剂等,它们在土壤微生物的作用下,

引起酰胺键和酯键发生水解,并且很快被分解。比如对硫磷在微生物作用下,只要几天时间就可以被分解,毒性基本消失。

(4) 苯环破裂作用: 许多土壤细菌和真菌都能够使芳香环破裂,这是环状有机物在土壤中彻底降解的关键作用。在同类农药化合物中。影响其降解速度的是这些化合物分子结构中的取代基的种类、数量、位置以及取代基团分子的大小。取代基数量越多,基团越大,就越难以分解。有研究表明,取代基位置不同,其分解难易也有差别。比如带有碳氯键结合的卤代化合物农药中,由于取代基的位置不同而影响分解的难易;在苯酚类化合物中,间位上有氯原子的卤化衍生物最难分解,邻位次之,对位卤化物最易分解。在脂肪类化合物中,在α位置和β位置上卤化的容易在微生物作用下起脱卤反应,取代基的位置对分解速度的影响程度比取代基数量的影响要大。

影响因素:

- 微生物方面,微生物种类、代谢活性和适应性的影响,不同微生物种类或不同菌株对同一底物的反应可能有所不同。
- 农药结构的影响,包括相对分子质量,空间结构,取代基种类等,都会影响微生物降解的难易程度。一般高分子、聚合物更难降解。
- 环境因素,包括温度,pH,营养,氧,底物浓度,表面活性剂等。

12. 土壤对重金属离子的吸附作用机制如何?

土壤胶体对重金属的吸附作用通常分为专性吸附和非专性吸附两种类型。

非专性吸附.

非专性吸附又称为极性吸附,是由静电引力产生的,这种作用的发生与土壤胶体微粒带电荷有关。这种吸附作用占据着土壤胶体正常的阳离子交换点,通常也称为阳离子交换吸附。因各种土壤胶体所带电荷的符号和数量不同,对重金属离子吸附的种类和吸附交换容量也不同。如土壤中层状铝硅酸盐组分能够非选择性地吸附碱金属和碱土金属阳离子。

各种离子的吸附顺序: 重金属阳离子多数为二价,对吸附的竞争性在正常情况下大于土壤中存在的钙离子、 镁离子、铵根离子等离子,比较容易通过阳离子交换作用吸附于土壤胶体表面。但是在酸性土壤中,一些对吸附 位竞争较强的阳离子,如 H⁺、Fe³⁺、Al³⁺等浓度较高,故重金属阳离子趋向于游离,活性较强。土壤环境中的 粘土矿物胶体带有净负电荷,对金属阳离子的吸附顺序一般是:

$$Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Ba^{2+} > Rb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^{+} > Li^{+}$$

带正电的水合氧化铁胶体可以吸附 PO_4^{3-} 、 VO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 等。但是离子浓度不同,或者有络合剂存在时,会打乱上述吸附顺序。因此不同的土壤类型可能有不同的吸附顺序。

专性吸附.

在有常量(或大量)浓度的碱土金属或碱金属阳离子存在时,土壤对痕量浓度(二者浓度相差3~4数量级以上)重金属阳离子的吸附作用成为专性吸附。专性吸附是由土壤胶体表面与被吸附离子间通过共价键、配位键而产生的吸附,因此也称为选择吸附。重金属离子可以被铝、铁、锰的水合氧化物表面牢固地吸附,因为重金属离子能够进入氧化物的金属原子的配位壳中与-OH或-OH2配位基重新配位,并通过共价键或配位键结合在金属水合氧化物表面。重金属离子亦可被有机质强烈地吸附,因为土壤有机质不仅可为阳离子交换提供反应位点,更重要的在于,土壤有机胶体表面含有多种含氧、含氮配位基团,这些配位基可以与重金属发生配位作用,或螯合作用而对重金属离子选择性吸附。

专性吸附、非专性吸附的根本区别: 专性吸附不一定发生在带电表面上,亦可在中性表面上甚至在于吸附离子带有同号电荷的表面上进行,被专性吸附的重金属离子是非交换态的,通常不被氯化钠或醋酸钙、醋酸铵等中

性盐所置换,只能被亲和力更强和性质相似的元素所解吸或者部分解吸。

影响因素.

- (1) 被吸附离子和土壤胶体本身特性。因为土壤胶体对重金属是选择性吸附。非专性吸附主要取决于吸附剂的电荷特性(数量及符号),而专性吸附主要与被吸附离子、吸附剂特性更相关;以铜吸附为例,土壤中各类胶体的吸附顺序为:氧化锰>有机质>氧化铁>伊利石>蒙脱石>高岭石。
- (2) 体系 pH 值. 研究表面专性吸附与 pH 值密切相关,通常氧化物对重金属离子在低浓度时的专性吸附总是 随 pH 上升而增大。吸附量和 pH 值的关系是 S 型曲线。
 - (3) 其他影响。其他的环境条件、包括、相伴的阴离子种类、其它过渡金属元素的存在、温度等。
- (土壤对重金属离子的)吸附和络合作用的关系:必须指出,土壤腐殖质等有机胶体对重金属离子的吸附交换作用和螯合-络合作用是同时存在的。一般当金属离子浓度较高时,以吸附交换作用为主;而在较低浓度时,以络合-螯合作用为主。

对重金属离子吸附作用的意义: 土壤中含有丰富的无机和有机胶体。土壤胶体对重金属离子的吸附、固定, 是土壤中重金属的重要迁移过程,是许多重金属离子从不饱和溶液转入固相的重要途径。重金属在土壤中的活动 性、分布和富集,在很大程度上取决于是否被土壤胶体所吸附以及吸附的牢固程度。

13. 湖泊中营养物质的来源有哪些? 有哪些影响因素?

按源头分类:

- (1)生活污水:是居民日常生活中产生的废水。粪便是生活污水中氮的主要来源。近年来大量使用含磷洗涤剂,使污水磷的含量显著增加,从而也会通过径流向湖泊中输送大量的 P。
- (2) 农业污水: 是指农牧业生产排出的污水及雨水或灌溉水流过农田表面后或经农田渗漏排出的水。农业污水主要含有氮、磷、钾等化肥,各种农药,粪尿等有机物,人畜肠道病原体及一些难溶性固体和盐分等。以上均为外源性的营养物质输入。影响因素主要即为输入的污水中营养元素的种类和含量。
- (3) 湖泊内源:湖泊沉积物中氮、磷含量高时,沉积物也会成为湖泊 N、P 的内部来源。特别是一些底泥疏 浚工程挖出底泥,则底泥与水之间形成新的接触面,底泥中含有的 N、P 就可能更多地通过解吸附、界面作用等 进入水体。

按元素分类。

- (1) 氮源:农田径流挟带的大量氨氮和硝酸盐氮进入水体后,改变了其中原有的氮平衡,促进某些适应新条件的藻类种属迅速增殖,覆盖了大面积水面。例如我国南方水网地区一些湖叉河道中从农田流入的大量的氮促进了水花生、水葫芦、水浮莲、鸭草等浮水植物的大量繁殖,致使有些河段影响航运。在这些水生植物死亡后,细菌将其分解,从而使其所在水体中增加了有机物,导致其进一步耗氧,使大批鱼类死亡。最近,美国的有关研究部门发现,含有尿素、氨氮为主要氮形态的生活污水和人畜粪便,排入水体后会使正常的氮循环变成"短路循环",即尿素和氨氮的大量排入,破坏了正常的氮、磷比例,并且导致在这一水域生存的浮游植物群落完全改变,原来正常的浮游植物群落是由硅藻、鞭毛虫和腰鞭虫组成的,而这些种群几乎完全被蓝藻、红藻和小的鞭毛虫类所取代。
- (2) 磷源:水体中的过量磷主要来源于肥料、农业废弃物和城市污水。据有关资料说明,在过去的 15 年内地表水的磷酸盐含量增加了 25 倍,在美国进入水体的磷酸盐有 60%是来自城市污水。在城市污水中磷酸盐的主要来源是洗涤剂,它除了引起水体富营养化以外,还使许多水体产生大量泡沫。水体中过量的磷一方面来自外来的工业废水和生活污水。另方面还有其内源作用,即水体中的底泥在还原状态下会释放磷酸盐,从而增加磷的含量,特别是在一些因硝酸盐引起的富营养化的湖泊中,由于城市污水的排入使之更加复杂化,会使该系统迅速恶

化,即使停止加入磷酸盐,问题也不会解决。这是因为多年来在底部沉积了大量的富含磷酸盐的沉淀物,它由于不溶性的铁盐保护层作用通常是不会参与混合的。但是,当底层水含氧量低而处于还原状态时(通常在夏季分层时出现),保护层消失,从而使磷酸盐释入水中所致。

14. 湖泊富营养化的发生机制及表现特征?

定义

富营养化是指生物所需的氮、磷等营养物质大量进入湖泊、河口、海湾等缓流水体,引起藻类及其它浮游生物迅速繁殖,水体溶解氧量下降、水质恶化、鱼类及其它生物量大量死亡的现象。

发生机制

水体富营养化的第一步是地表径流或污水中营养物的输入。然后这种水体富营养物成为藻类等物质的营养物质,藻类就大量繁殖,并可以通过光合作用产生大量的植物生命体以及少量动物生命体。这样一来,藻类过多覆盖湖面,同时生命体也在不断消耗湖泊氧气,使得湖泊逐渐缺氧,最终导致生命体大量死亡。死亡的生命体在湖底累积并部分分解,营养物 C、P、N、K等再重新循环。如果湖不太深的话,底部根系植物开始生长,加速了固体物质在湖底部的累积,终于形成沼泽,最后变为草地和森林。现在多数意见认为氮、磷等营养物质浓度升高是藻类大量繁殖的原因。

表现

- 湖泊中营养盐浓度普遍偏高:总氮高于 0.2 mg/L,总磷高于 0.02 mg/L。
- 湖泊中叶绿素 a 含量相当高。叶绿素 a 是描述湖泊水库初级生产力非常重要的指标,也是湖泊富营养化评价的主要参数。
- 透明度低(浊度大). 76%的湖泊透明度在1m以内,50%以上湖泊透明度在0.6m以内。
- 部分湖泊出现 BOD₅ 大于 CODMn 的现象: 出现这种现象的原因是主要是由于可生化性物质多。
- 富营养化湖泊中浮游植物以蓝绿藻为主:在贫营养湖中,硅藻类的小环藻、平板藻为优势种。过渡到富营养化时,星杆藻、脆杆藻等富营养化性藻类成为优势种,再进一步富营养化,绿藻类的盘星藻、栅藻类和蓝藻类的微囊藻等大量产生。
- 湖泊沉积物中氮、磷含量高: 沉积物中总氮和总磷分别达到 200~9000 mg/L 和 1200~4500 mg/L 左右, 总有机碳含量也很多, 这与工业废水和生活污水直接排放有关。

治理措施

- 控制外源营养盐.
 - 。 建立严格的排放标准。
 - 。 合理蓄水, 运用前置库技术。削减暴雨径流造成的外源性 N、P 输入。
 - 。 恢复和保护湿地, 拦截非点源污染。
- 治理内源营养盐.
 - 。 恢复水生植被, 种植沉水植物。
 - 。 底泥疏浚, 前提是对湖泊营养演化情况有较系统的了解, 确定挖泥区域和深度。
 - 。 引水冲刷。

15. 施用化肥可能造成的环境污染有哪些方面?

总体来看,由于原料、矿石本身的杂质以及生产工艺流程的污染,化肥中常常含有重金属元素、复原素、有毒有机物等许多有害物质,施入土壤后发生一定程度的积累,形成土壤的潜在污染,同时化肥中含有过剩的营养

物质等, 也会造成环境污染。具体到施用化肥对各种环境介质造成的污染, 主要有.

长期使用化肥对土壤环境的影响.

- (1) 引起土壤酸度变化:过磷酸钙、硫酸钙、氯化铵等都属于生理酸性肥料,即植物吸收肥料中的养分离子后,土壤中氢离子增多,易造成土壤酸化。长期大量施用化肥,尤其是连续施用单一品种化肥时,在短期内即可出现这种情况。土壤酸化后会导致有毒物质的释放,或者使有毒物质毒性增强,这会对生物体产生不良影响。土壤酸化还能够溶解土壤中的一些营养物质,在酸雨和灌溉的作用下,向下渗透给地下水,使得营养成分流失,造成土壤贫瘠化,影响作物生长。
- (2) 导致土壤板结,土壤肥力下降:化肥施用过多,大量的铵根离子、钾离子和土壤胶体吸附的钙离子、镁离子等阳离子发生交换,使土壤胶体分散,土壤结构被破坏,导致土壤板结。大量使用化肥,造成土壤有机质下降,化肥无法补偿有机质的缺乏,进一步影响了土壤微生物的生存,不仅破坏了土壤的肥力结构,而且还降低了肥效。长期使用大量化肥,会对耕地土壤的退化产生直接影响。
- (3) 造成土壤硝酸盐污染: 化肥影响土壤的另一个突出问题是频繁施用的氮肥能够直接影响土壤中的硝酸根含量水平。在过量施用氮肥和大量灌溉的情况下, 肥料氮主要以硝酸态形式从土壤中淋溶损失。有实验结果表明, 土壤中的硝态氮含量随着施肥量的增加而增加。当土壤溶液中硝酸盐浓度过高时, 一部分硝酸盐随着地表径流, 流向低洼地带或者垂直迁移进入地下水中, 造成水体氮污染。另一部分硝酸盐以过多的有毒的数量被作物大量吸收, 成为作物产品的污染源。对同一种作物, 土壤中硝酸根离子态氮含量越高, 则作物体内含量也越高。进而经由食物或者饲料, 影响进入人体或牲畜体内的硝酸根态氮含量。含有高浓度硝酸根的作物被人食用后, 容易在胃里与胺类反应, 转变为亚硝胺类化合物, 具有致癌作用。
- (4) 化肥中的有害物质对土壤的污染影响:制造化肥的矿物原料以及化工原料中,含有多种重金属放射性物质和其他有害成分,它们随施肥进入农田土壤造成污染。如随磷肥的使用,不可避免地带给土壤许多有害物质:镉、锶、氟、铀、镭等。施用磷肥过多,会使施肥土壤含镉量比一般土壤高数十、甚至上百倍,长期积累将造成土壤镉污染。有些化肥中还含有有机污染物,如氨水中往往含有大量的酚。施用农田后,造成土壤的酚污染。

造成的水体污染.

- (1) 水体富营养化.农业生产中大量施用化肥,使得氮、磷等营养元素大量进入水体,发生水体的富营养化。据大量田间试验表明,作物对氮肥的利用率为40%~50%,还有一半左右的氮素未被作物吸收,这样就造成了大量氮素随着降水和灌溉水流入河流、湖泊和海洋,造成水生资源的破坏,使水质下降。
- (2) 地下水污染: 氮肥进入土壤后,经过硝化作用产生硝酸根离子还会随雨水及灌溉水下渗而污染地下水。 氮肥除了对地下水产生硝酸根离子污染外,还影响地下水硬度。这是由于组成氮肥的酸根(硝酸根、硫酸根、氯 离子)进入土壤后,提高了土壤的酸度,在水的作用下使得难溶的钙盐、镁盐如方解石、白云石等变得易于溶 解,最后进入地下水,增加了地下水的永久硬度。有实验资料表明,在栽种植物的情况下,施各种不同氮肥的土 壤比不施的土壤淋出液中硬度增加了 2.2~6.3 倍。

引起的大气污染.

化肥对大气的污染主要是指氮肥分解成氨气以及在反硝化过程中生成的氮氧化物对地球臭氧层的破坏作用。

- (1) 氨的挥发: 氨态氮是化学氮肥的主体, 施入土壤的氨态氮肥很容易以氨气的形式挥发逸入大气。尿素等氮肥若施于偏碱性的石灰性土壤表层, 经由氨气形态挥发的氮素可达到 40%左右。氨是一种刺激性气体, 对眼、喉、上呼吸道刺激性很强。高浓度的氨还可薰伤作物, 并引起人畜中毒事故。大气氨含量的增加, 可增加经由降雨等形式进入陆地水体的氨量, 是造成水体富营养化的一个因素。
- (2) 氮氧化合物的增加: 随着化肥的大量使用, 大气中氮氧化物不断增加, 化肥施入土壤, 相当一部分以有机或者无机氮形态的硝酸盐进入土壤, 在土壤反硝化微生物作用下, 会使难溶态、吸附态的氮化物还原成亚硝酸

盐,同时转化生成氮和氮氧化物进入大气,使空气质量恶化。分子氮和氧化亚氮是氮素的主要气态损失形式。氧化亚氮在对流层内较稳定,上升至同温层以后,在光化学作用下,会与臭氧反应从而减低臭氧含量,同时使重要的温室气体。当今大气中氧化亚氮的增加速率约比 25 年前提高 3 倍,这与近十几年来氮肥的消费量大大增加一致。

对生物圈的危害:

化肥施用量与养分配比,不仅对土壤生态系统及其生产力产生影响,而且对生物产品的质量也有很大影响。 当施用量达到一定数量时,因植株生物增长过快,大量养分被植株吸收或者被非产品部分消耗,造成贪青、迟熟 或者倒伏,导致作物产量质量下降。其次,使用化肥过多的土壤会使谷物、蔬菜和牧草等作物中硝酸盐含量过 高,累计于叶、茎、根以及果实中。这种积累对植物无害,但是危害取食的动物和人类。如果家畜或者食草动物 食用了这些硝酸盐含量过高的饲料,特别是进入反刍动物的瘤胃中,硝酸盐可以还原为亚硝酸盐,产生严重毒害 作用。硝酸根离子在口腔及肠胃道内的硝化还原菌的作用下,能够被还原为亚硝酸根离子,亚硝酸根离子被吸收 到血液中,可以与血红蛋白反应,形成高铁血红蛋白,从而失去带氧能力。

16. 氮素在土壤中的环境影响有哪些? 机制有哪些?

环境影响

硝酸盐对人畜健康和环境的危害: 土壤氮素特别是硝态氮淋失发生的两个先决条件是——土壤中的硝态氮质量分数高、有足够下渗的水将硝态氮淋失到根区以下。在湿润和半湿润地区,硝态氮通常在心土层积累,进而逐渐淋失到地下水层,在干旱地区,虽然短时的降雨不会将硝态氮淋失到作物不能利用的深度,但因长期的积累效应,也往往会使硝态氮下渗到地下水层;在侵蚀严重的地区,除硝态氮在土壤深层淋失外,土壤硝态氮的径流损失是土壤氮素流失的另一重要途径。^[1]

当植物从土壤中吸收过量的硝酸盐氮,这种现象特别容易发生在干旱条件下施肥过量的土壤中,过量的氮会使作物的叶子变得多汁而柔软,容易受到虫害以及干旱和霜冻的损害含有过量硝酸盐的庄稼会使反刍类动物中毒。反刍类动物对硝酸盐毒害特别敏感,是由于反刍类动物的胃液是一种还原物质,含有能够使硝酸根还原为有毒的亚硝酸根的微生物。当含有过量硝酸盐的植物用作动物的饲料时,会使人类受害。

饮用水和食品中过量的硝酸盐会导致高铁血红蛋白症。许多研究表明,硝酸盐进入人体后被还原成为亚硝酸盐,亚硝酸盐在体内与仲胺、酰胺等化合物发生反应,形成亚硝基化合物(如亚硝胺等),这是一种有相当强度的致癌物和致突变物。在一些农业地区,硝酸盐污染已经成为地表水以及地下水中的主要问题。国内外研究表明,地面水和地下水硝态氮浓度的增加,都与农田氮肥使用量的增加有关。

牧场也是硝酸态盐污染的主要来源。从牧场废物中来的大部分硝酸盐是胺转变成的。降解过程的第一步是胺被水解为氨气或者铵根离子。接着通过微生物催化反应使产物氧化为硝酸根离子。

土壤中使用不同形态的氮肥都会随土壤水分淋失,其中以硝酸盐最多,亚硝酸盐次之,铵态氮只占很小比例。这是由于硝酸根带负电,不被带负电的土粒所吸附,因此很容易被淋溶到地下水、河流等造成污染。

土壤酸化: 连续施用氮肥会导致土壤 pH 降低,在酸性土壤上问题尤为明显。酸化会对植物造成毒害。机制是在微生物作用下,土壤中铵态氮转化成硝态氮,释放氢离子,这是引起土壤酸化的主要来源。

水体富营养化: 土壤中硝态氮随水渗漏进入地下水或者随地表径流进入河流、湖泊等水体, 造成富营养化。

大气污染: 厌氧条件下,土壤中硝态氮在反硝化细菌作用下还原为气态氮,从土壤中逸失。过程中产生 NO、 N_2O 等,在近地面环境中, NO_x 在阳光下与氧气反应,生成臭氧,导致光化学烟雾,刺激人畜的呼吸器官,也会对作物造成危害。 N_2O 为温室气体,会加剧温室效应。

机制

氮元素的迁移转化:

- 我国目前氮肥品种主要是碳酸氢铵(碳铵)和尿素,另外还有少量硫铵、氯化铵等。
- 旱地土壤上, 化学肥料施入土壤后, 氮损失 33.3%~73.6%. 水田土壤损失 35.7%~62.0%。
- 一般的流失途径包括以下几种:通过挥发损失约 20%左右、淋溶损失 10%左右、反硝化脱氮损失 15% 左右、地表径流、冲刷和随水流失 15%左右,总损失量达 60%左右。
- 全世界有 1200~1500 万吨氮元素通过硝化作用损失, 反硝化作用损失同样数量的氮元素。

挥发损失.

- 在 pH 大于 7 的石灰性土壤上, 氮肥作表施, 氨的挥发非常迅速。
- 在旱地土壤 20℃下,碳铵一天挥发损失达 16%, 20 天达到 50%~64.5%, 硫铵也达到 51%, 尿素与碳 铵接近或略低, 大约为 50%左右。
- 在石灰性水稻田中, 硫铵作表施时, 氮元素损失高达 41.5%~51.2%, 作基肥混施时也达到 50.3%~54.4%。
- 氨挥发后进入大气,除少部分被绿色植物吸收外,其余随风飘起,其主要部分被大气中的尘埃吸附,以干湿沉降物的形式重新回到地面,其中很大一部分将进入地表水中,增加了水体额外的氮负荷。

淋溶损失.

- 各种铵态氮肥和尿素进入土壤后,只要20天就可完全被硝化转化为硝酸盐,硝酸根不易被土壤吸附, 存在于土壤溶液中,易被灌溉水和雨水淋溶至还原层。
- 我国各地气候比较复杂, 土壤性质各异, 淋失量差别很大。在干旱和半干旱地区, 只有降雨量大于 150 mm 的月份和灌溉水定额使水下渗超过 30 cm 的土层时, 质地轻的土壤才会发生硝态氮淋失。各地 试验结果表明, 氮肥淋失量为 8.5% ~ 28.7%。
- 淋溶的结果将污染地下水源和部分地面水。

反硝化脱氮损失.

• 反硝化脱氮作用主要发生在稻田地区。日本脱氮损失 30%~50%、印度 20%~30%、中国 15%~40%。 脱氮强度与土壤 pH 值、有机质含量、施肥方式、氮磷混合、农业措施等因素有关。

随水流失.

• 稻田施用氮元素化肥后 24 小时内排水,损失氮 10%~20%,尿素大于碳铵,因为尿素要经过 2~3 天水解后方转化为铵而被水稻吸收或被土壤胶体吸附。在有串灌习惯的地区尤为突出。

地表径流和冲刷.

• 指水土流失,不仅土壤中的化肥,连同土壤本身也被剥蚀。在严重的地区,化肥的损失可达 100%。

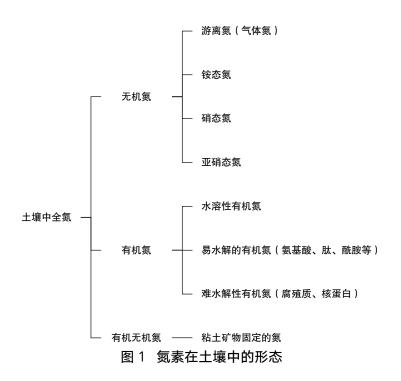
17. 氮素在土壤中的形态有哪些? 有什么特征?

形态

(见图 1)

无机氮. 土壤中无机氮主要是铵态氮 (NH_4^+) 和硝态氮 (NO_3^-) , 是植物摄取的主要形态。

- NH₄⁺ 是由土壤有机质通过微生物的铵化作用而生成,能被带负电荷的土壤胶体所吸附,成为交换性离子,也不易流失,在水田中比较稳定而有可能积累。
- NO₃⁻ 能直接被植物吸收,由于是阴离子,不能被土壤吸附而易流失。
- NO₂-、N₂O、NO、NO₂等在土壤中停留时间短,只是在特殊条件下作为微生物转化氮的中间物而存



在, 如硝化、反硝化过程及硝酸盐还原。

• 还有一些量不大且化学上不稳定仅以过渡态存在,如 NH2OH。

有机氮: 土壤中的有机态氮可按其溶解度大小及水解难易分为三类。

- 水溶性有机态氮: 主要是一些较简单的游离氨基酸、胺盐及酰胺类化合物,一般不超过全氮量的 5%, 这类有机氮化合物不能直接被植物吸收,但很容易水解放出 NH₄+,从而成为植物的速效性氮源。
- 非水解性有机态氮。这种形态的氮既非水溶也不能用一般的酸碱处理来促使其水解,主要包括杂环氮化合物、糖类和铵类的缩合物以及铵或蛋白质和木素类物质作用而成的复杂环状结构物质。这类化合物占土壤总氮量的30%~50%左右。
- 水解性有机态氮: 用酸、碱或酶处理时,能水解成为简单的易溶性化合物或直接生成铵化合物的有机态 氮属于此类化合物。
 - 。 若按化学组成分类,蛋白质及多肽类是土壤氮元素的最主要形态,一般占总氮的 1/3 到 1/2。水解后主要生成多种氨基酸及数量不等的游离氨基,在植物营养上的有效性相当大。
 - 。 其次是核蛋白类,一般认为核酸态氮是土壤氮元素的主要形态之一,水解后生成核糖(戊糖)、磷酸及含氮的有机碱基衍生物,化学性质比氨基酸稳定得多,因此作为植物营养的氮源,与蛋白质和多肽类相比属于比较迟效性的。这种形态的氮一般只占总氮的 10%以下。

特征

土壤是作物氮素营养的主要来源,土壤中的氮素包括无机态氮和有机态氮两大类,其中 95%以上为有机态氮,主要包括腐殖质、蛋白质、氨基酸等。小分子的氨基酸可直接被植物吸收,有机态氮必须经过矿化作用转化为铵,才能被作物吸收,属于缓效氮。

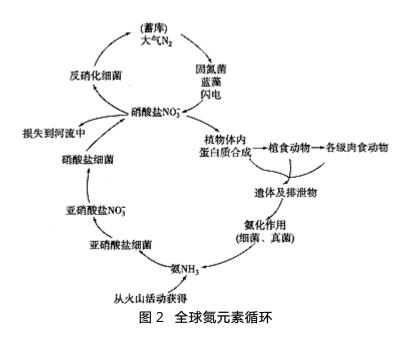
土壤全氮中无机态氮含量不到 5%, 主要是铵和硝酸盐,亚硝酸盐、氨、氮气和氮氧化物等很少。大部分铵态氮和硝态氮容易被作物直接吸收利用,属于速效氮。无机态氮包括存在于土壤溶液中的硝酸根和吸附在土壤颗粒上的铵离子,作物都能直接吸收。土壤对硝酸根的吸附很弱,所以硝酸根非常容易随水流失。在还原条件下,硝酸根在微生物的作用下可以还原为气态氮而逸出土壤,即反硝化脱氮。部分铵离子可以被粘土矿物固定而难以被作物吸收,而在碱性土壤中非常容易以氨的形式挥发掉。土壤腐殖质的合成过程中,也会利用大量无机氮素,

由于腐殖质分解很慢, 这些氮素的有效性很低。

18. 尝试描述全球氮元素循环?有什么特征?

全球氮元素循环

(见图 2)



大气中存在大量的氮元素来源(3.86×10⁹吨),每年回到地球表面的大气氮总量为194吨,通过生物固定的氮为175吨,其中约一半是豆科作物固氮的结果。这些作物具有能从大气固氮的根部细菌——根瘤菌。固氮杆菌是根瘤菌属细菌、能独立存在,但是若不与植物共生结合就不能固氮。

人类的活动使固氮量大大增加,现在估计约占全部固氮的30%~40%。这些活动包括肥料的制造、燃料的燃烧、增加豆科植物的耕种等。

大气中发生的自然雷电现象,可以使氮、氧转化成氮氧化物,最后随雨水带入土中,成为土壤中氮的经常来源之一。

人为源主要来自化肥及有机肥(包括粪肥、堆肥、绿肥等)的施用。

死亡的动植物的生物降解产物也是有机氮的主要来源。

在大气中,氮元素以稳定的氮气形式存在,通过闪电作用会形成氮氧化物,再和水反应产生硝酸盐。另一方面,在固氮菌和蓝藻等微生物的作用下,能够将 N_2 转化为硝酸盐。厌氧条件下,在反硝化细菌的作用下,硝酸盐的氮元素被还原成氮气。

在河流或土壤中,硝酸盐被植物吸收,参与植物体内蛋白质的合成,通过食物链传递到植食动物和各级肉食动物。这些生物的遗体及排泄物在细菌和真菌的氨化作用下,厌氧条件下形成氨(NH_3),其中一部分 NH_3 从火山活动获得。氧化条件下,在亚硝酸盐细菌的作用下, NH_3 被氧化为亚硝酸盐 NO_2 ⁻,再在硝酸盐细菌的进一步作用下,被氧化成硝酸盐 NO_3 ⁻。

特征

- 氮的重要储存库是大气,但大多数植物和微生物不能直接吸收、利用。
- 大气中的氮通过自然固氮、生物固氮和工业固氮进入生态系统供植物吸收利用。
- 进入生态系统的有机氮通过反硝化作用、有机物的燃烧挥发、灌溉、水蚀、风蚀、风水淋洗等造成流失进入大气或水体。

• 氮循环的具体路径概括由分子氮转化和氮素的反硝化作用过程构成,包括固氮、硝化、氨化、反硝化。

19. 磷素在土壤中的环境影响有哪些? 机制有哪些?

环境影响

对土壤生物危害: 有机磷给环境和人们的健康带来了不可估量的危害。研究发现,在农药污染严重的农田土壤中,由于农业环境不断恶化,导致农田生态系统中敏感物种减少,耐污染生物种类相对增多。生活在土壤中的动物是土壤污染的敏感指示生物。农药污染对土壤动物新陈代谢及卵的数目和孵化能力均有影响,对大型土壤动物蚯蚓有很强的致死效应,低剂量杀虫剂即可致使蚯蚓行为异常和数量剧减。^[2]

对水生生物影响:有机磷农药大多数是磷酸、磷酸醉或含硫类似物的中性醋或酞胺。除敌百虫、乐果为固体外,其余均为淡黄色或黄棕色液体,甚至是无色液体。绝大多数在水中不溶,而易溶于乙醇、乙醚、氯仿等有机溶剂,是典型的酶毒剂。由于其稳定性较低(半衰期大多数为几天至几十天),远不如有机氯农药在生物体内残留严重,而替代了有机氯农药。在渔业生产中,也常用有机磷农药试剂来杀灭体外寄生虫等敌害生物。然而在其生产和使用过程中,大量成分复杂的有毒废水进入水环境,对水生生物造成危害,破坏水域生态环境。近十年来近岸水域受有机磷农药的污染不断导致了大批的鱼虾贝死亡事故。

对水生植物的影响:有机磷农药能抑制水生植物的生长和繁殖。分别有研究证实,受乐果污染后,湖泊总产量及净产量下降,含氧量及生产量降低,这是由于自养生物受高浓度的乐果抑制,进而影响光合作用所致。发现高浓度的久效磷对微藻细胞有严重的破坏作用,使叶绿素和类胡萝卜素降解,引起光合色素含量降低。

对水生动物影响:水生动物处于高浓度的有机磷中主要发生急性中毒。一般中毒症状表现为开始可能出现急噪不安,有狂游冲撞等剧烈现象,然后游泳不稳定,呼吸困难,最后痉挛麻痹、失去平衡,直至昏迷致死。对于鱼类常见症状还有粘液增加,体色变黑。毒性的大小与生物种类、毒物的化学性质等因素有关一。在池塘中,敌害生物对有机磷的敏感性一般较鱼类强,故常用有机磷来防治寄生虫病。浓度不是特别大时会造成慢性中毒主要表现为对生长、摄食、呼吸的影响对胚胎发育和繁殖的影响组织中酶活性和血液参数的变化对内脏器官的损害作用等。

对人体健康影响. 土壤与水体中残留的有机磷通过食物链的传递与富集会对人体造成一系列损伤。

水体富营养化: 富营养化是指生物所需的氮、磷等营养物质大量进入湖泊、河口、海湾等缓流水体引起藻类及其它浮游生物迅速繁殖水体溶解氧量下降水质恶化鱼类及其它生物量大量死亡的现象。

城市排污和农田大量施用化肥可以通过地表径流、土壤侵蚀等进入海洋、河流及湖泊中。大量营养物进入水体必然会导致水体富营养化从而对环境造成恶劣影响。

机制

由于磷酸盐主要以固相形态存在,因此只有灌水时才可能出现磷过量,造成污染问题。土壤磷素流失途径包括降雨或人工排水形成的地表径流、土壤侵蚀及渗漏淋溶地表径流与土壤侵蚀。已有的研究结果表明,地表径流中磷的流失是农业非点源污染的重要组成部分。

磷的渗漏淋失: 土壤对磷有较强的固定能力,一般认为仅有少量的磷会通过渗漏淋失掉,酸性泥炭土和有机 土由于和磷的亲和力较差是个例外。但随着磷肥的不断投入,土壤磷素持续积累,若不加以管理,土壤磷就会达 到吸附饱和而发生强淋溶的程度。

20. 磷素在土壤中的形态有哪些? 有什么特征?

形态

无机态磷: 土壤中的无机态磷几乎全部是正磷酸盐, 根据其结合的主要阳离子的性质不同, 可把土壤通常存

在的磷酸盐化合物分为四个类型.

- 磷酸钙 (镁) 化合物 (以 Ca-P 表示) 。
- 磷酸铁和磷酸铝类化合物 (分别以 Fe-P 和 Al-P 表示)。
- 闭蓄态磷 (以 O-P 表示)。
- 磷酸铁铝和碱金属、碱土金属复合而成的磷酸盐类。
- (1) 磷酸钙 (镁) 化合物 (以 Ca-P 表示):

土壤中磷酸根可以和钙、镁离子按不同比例形成一系列不同溶解度的磷酸钙、镁盐类,钙盐溶解度小于镁盐 而数量远远大于镁盐,是石灰性或钙质土壤中磷酸盐的主要形态。钙盐化合物中以磷灰石类溶解度最小,常见的有氟磷灰石 $Ca_5(PO_4)_3F$ 、羟基磷灰石 $Ca_5(PO_4)_3OH$ 等。共同特点是 Ca/P 为 5/3,溶解度极小,对植物营养无效。土壤存在的磷灰石很多是从母岩转化而来。

施用化学磷肥也可在土壤中形成一系列磷酸钙类化合物,如施用过磷酸钙肥料,其主要有效成分磷酸一钙可与石灰性土壤中的钙质成分作用依次转化为磷酸二钙 Ca₂HPO₄、磷酸八钙 Ca₈H₂(PO₄)₆ 和磷酸十钙 Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂等。随着 Ca/P 比的增加,这些化合物在土壤中稳定性增加,溶解度迅速下降。

(2) 磷酸铁和磷酸铝类化合物 (分别以 Fe-P 和 Al-P 表示):

在酸性土壤中,无机磷大部分和土壤中的铁、铝化合物形成各种形态的磷酸铁和磷酸铝类化合物,如粉红磷铁矿 $Fe(OH)_2H_2PO_4$ 、磷铝石 $Al(OH)_2H_2PO_4$,溶解度极小。

在水稻田土壤和其它沼泽型积水土壤中还有蓝铁矿 Fe₃(PO₄)₂·8 H₂O。

(3) 闭蓄态磷 (以 O-P 表示):

是由氧化铁胶膜包被着的磷酸盐。如粉红磷铁矿遇到土壤局部 pH 升高时,产生下列反应.

$$Fe(OH)_2H_2PO_4 + OH^- \longrightarrow Fe(OH)_3 + H_2PO_4^-.$$

结果释放出固相表面部分的固定磷,同时所形成的无定形 Fe(OH)₃ 胶体在粉红磷铁矿表面形成胶状薄膜,溶解度更远小于粉红磷铁矿、对内部的 Fe-P 起到了掩蔽作用。

这种以 Fe(OH)₃ 或其它类似性质的不溶性胶膜所包被的磷酸盐统称为闭蓄态磷。闭蓄态磷在强酸性土壤中往往超过 50%,而在石灰性土壤中也可达到 15%~30%以上。

(4) 磷酸铁铝和碱金属、碱土金属复合而成的磷酸盐类:

这种磷酸盐成分更复杂,种类也多,往往是由化学磷肥作用于土壤成分转化而成,溶解度也极小,对作物营养无多大效果。

就中国而言:在风化程度很高的南方砖红壤和红壤中,O-P 占无机磷总量的比重很高,最多的达 90%以上, 其次为 Fe-P,而 Ca-P 和 Al-P 一般比较少;在风化程度低、有石灰性反应的北方和西北土壤中,Ca-P 所占比例 最大,约在 60%以上,其次为 O-P, Al-P 很少, Fe-P 小于 1%。

有机态磷:

有机磷在总磷中占的比例及其变化范围十分宽,一般地说,有机磷随土中有机质的含量增加而增加,而表层 土又较次层土有机磷含量高,有机磷在表层土的含量不定。

土壤中有机态磷主要有三类,约占总有机磷的 70%左右,其中以植素磷和核酸磷两类为主,还有 20%~30% 左右的有机磷形态需要进一步查明。

(1) 核酸类.

核酸是含有磷和氮的复杂有机化合物,多数认为是从动植物残体,特别是微生物中的核蛋白分解而来。这类核酸态磷在土壤有机态磷中所占比例一般在5%~10%左右。此外还有少量核蛋白通过微生物酶作用后分解为磷

酸盐为植物所用。(见图3)

(2) 植素类:

植素是磷脂类化合物中的一种,它是植酸的钙、镁盐或钾、镁盐,而植酸是由环己六醇通过羟基酯化而生成的六磷酸肌醇。植素普遍存在于植物体中,在植物种子中含量较高,是植物体内磷的一种储存形式,占土壤有机磷总量的 1/5 到 1/3 之间,有的甚至超过一半。植素在纯水中的溶解度可达 10 ppm 左右,并且随溶液 pH 升高溶解度增大。但是对大部分植素来说,一般是先通过微生物的植素酶的水解产生磷酸。

植素钙、镁盐分解步骤为.

$$(CHO \cdot PO_3)_6Ca_3Mg_3 \longrightarrow [CHO-PO(OH)_2]_6 \longrightarrow [CHO \cdot PO(OH)_2]_2(CHOH)_4 + 4 H_3PO_4,$$
 植素(植酸钙镁) 植酸
$$[CHO \cdot PO(OH)_2]_2(CHOH)_4 \longrightarrow (CHOH)_6 + 2 H_3PO_4.$$
 环己六醇(肌醇)

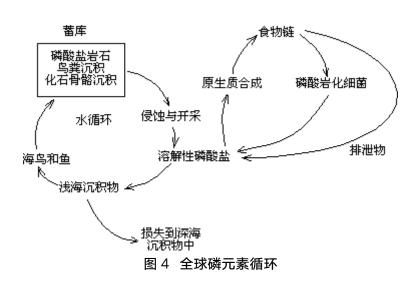
(3) 磷脂类:

是醇溶性和醚溶性的含磷有机化合物,其中较复杂的还含有氮。普遍存在于动植物及微生物中。土壤中磷脂类含量通常不到总有机磷量的1%,也必须经过微生物的分解才能成为有效磷。

21. 尝试描述全球磷元素循环? 有什么特征?

全球磷元素循环

(见图 4)



磷是构成生物有机体的一个重要元素。磷的主要来源是磷酸盐类岩石和含磷的沉积物(如鸟粪等)。它们通过风化和采矿进入水循环,变成可溶性磷酸盐被植物吸收利用,参与原生质合成,进入食物链。以后各类生物的排泄物和尸体被磷酸盐化细菌等分解者微生物所分解,把其中的有机磷转化为无机形式的可溶性磷酸盐,接着其中的一部分再次被植物利用或形成浅海沉积物,被海鸟和鸟食入进行循环,另一部分随水流进入海洋,长期保存在深海沉积物中,结束循环。

特征

磷循环是一非闭合的循环:大时间尺度内,磷素不断从生态系统流失,随动、植物残体长期沉积海底,脱离循环。也会有一部分磷随风化和开采重新返回到生物圈。

人类活动对磷循环存在影响,如开采、排放等。

在磷的水循环过程中,水体磷素过多会导致生态危害,如水体富营养化、赤潮。

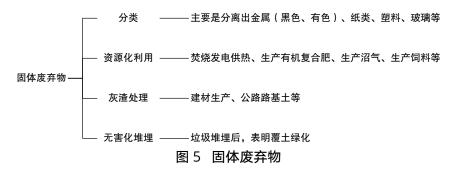
磷的天然源主要来自岩石的风化作用,许多岩石中所含的磷通常以PO₄³⁻ 形态结合至矿物结构中。当岩石发生风化的时候,这些磷酸盐大量被溶解,变成可被植物利用。

发育于不同母岩的土壤其含磷量也会有明显差异。地壳含磷约为 0.12%, 土壤全磷在 0.2~1.1 mg/kg 之间。

人为源主要是磷矿废水及施用磷肥。我国磷肥总产量约 300 万吨 P_2O_5 ,其中过磷酸钙和钙镁磷肥占总磷肥量的 98.02%。

自然界磷参与沉积循环。

22. 固体废弃物是什么,对环境有什么影响?固体废弃物控制技术有哪些?



定义

固体废弃物一般定义为人类活动中因为无用或者不需要而排出的固态物料(质)。

《中华人民共和国固体废弃物污染环境防治法》在第六章附则的第八十八条第一款中定义固体废弃物为固体废物是指在生产建设、日常生活和其他活动中产生的污染环境的固态、半固态废弃物物质。这里污染环境的使用是为了使定义与法律的目的保持一致也可以将固体废弃物进一步说明为固体废弃物是指在生产、生活和其他活动中产生的丧失原有利用价值或者虽然未丧失利用价值但被抛弃或者放弃的固态、半固态和置于容器中的气态物品、物质以及法律、行政法规规定纳入固体废弃物管理物品、物质。

固体废弃物又称为在时空上错位的资源。

从生态学的角度讲废弃物就是生态系统主体向环境的排出物和抛弃物。

人类生产生活中排出或抛弃的固相物质包括泥状物质称为固体废弃物。

固体废弃物是指在社会的生产、流通、消费等一系列活动中产生的在一定时间和地点无法利用而被丢弃的污染环境的固体、半固体废弃物质。

可以分为农业固体废弃物、工矿业固体废弃物、城市生活垃圾等。

影响

固体废弃物污染环境的途径:固体废弃物特别是有害固体废物如果处理、处置不当其中的有害有毒物质重金属、病原微生物等可以通过环境介质——大气、土壤、地表或者地下水体进入生态系统形成污染对人体产生危害同时破坏生态环境导致不可逆生态变化。其具体途径取决于固体废弃物本身的物理、化学和生物性质而且与固体废弃物处置所在场地的地质、水文条件有关。有些废物可以通过蒸发直接进入大气但更多的是通过接触、浸入、饮用或者食用受污染的水或者食物进入人体。

固体废弃物对自然环境的影响:

对土壤环境的影响.

(1) 侵占土地损伤地表:

固体废弃物的堆放占用了大量土地不仅直接影响农业生产而且埋掉了大批绿色植物大面积破坏地表植被破坏了堆放区的自然生态平衡。

(2) 污染土壤:

固体废弃物不加以利用,任意露天堆放,不但占用一定的土地,导致可利用土地资源减少,而且如果填埋处理不当,不进行严密的场地工程处理和填埋后的科学管理容易污染土壤环境。土壤是许多细菌、真菌等微生物聚集的场所,这些微生物与其周围环境构成一个生物系统,在物质循环中担负着碳循环和氮循环的一部分重要任务。国际禁止使用的持续性有机污染物在环境中难以降解。这类废弃物渗入土壤中将会严重影响人类健康对生态环境也会造成长期的不可低估的影响。残留毒害物质不仅在土壤里难以挥发消解而且杀死土壤中的微生物破坏土壤腐解能力改变土壤性质和结构阻碍植物根系的发育和生长并在植物体内积蓄进而通过食物链积存在人体内对肝脏和神经系统造成严重损害诱发癌症。

对于固体废弃物中的污泥, 土壤处置是其主要归宿大量污泥进入土壤它们间的相互作用将使土壤性质、土壤中的元素分布发生变化, 从而对土壤环境造成较大影响。污泥的使用会使土壤重金属含量有不同程度的提高, 土壤中重金属的形态分布发生变化。同时土壤中重金属元素的移动性大大增强, 不但有较多的重金属进入植物, 而且会有相当量的重金属元素进入土壤溶液产生次生污染向环境扩散。

工业废渣对土壤的危害以矿业废渣最为严重。大量的采矿废石堆积的结果、毁坏了农田和大片森林地带。

由于冶炼废渣含有多种有毒物质,因此也对土壤有较为严重危害。这些有毒废渣长期堆存,经过淋溶可溶成分水从地表向下渗透、向土壤迁移转化,使土壤富集有害物质以致渣堆附近土质酸化、碱化、硬化,甚至发生重金属型污染。

放射性废渣进入土壤后就会在土壤中积累,并通过雨水而进入水体,造成污染或者通过植物进入人体。

对水体环境的影响.

固体废弃物可以随地表径流进入湖泊河流,或者随风迁徙进入水体,从而将有毒有害物质带入水体杀死水中生物、污染人类饮用水水源、危害人类健康。固体废弃物产生的渗滤液危害更大。它可以进入土壤使地下水受污染或者直接流入河流、湖泊和海洋造成水资源的水质型短缺。

固体废弃物直接排入河流、湖泊和海洋曾经作为一种处置方法,其引起的环境影响应加以警惕。固体废弃物排入江河,可以缩短江河湖面有效面积使排洪和灌溉能力下降并使水体受到直接污染,严重影响水生生物的生存条件,并影响水资源的充分利用。将固体废弃物排入海洋,同样会引起生态平衡变化,造成对人体的危害。

废渣对水域的污染要属冶炼废渣和化工废渣最为突出。世界范围来看,原子能反应堆的废渣、核爆炸产生的 散落物以及向深海投弃的放射性废物,已经严重污染了海洋,使海洋生物资源遭到严重破坏。

对大气环境的影响.

堆放的固体废弃物中的细微颗粒、粉尘等可以随风飞扬,进入大气并扩散到较远处,有毒有害废弃物还可以 发生化学反应产生有害气体,扩散到大气中危害人体健康。一些有机固体废物在适应的温度和湿度下可以被微生 物分解,并释放出有害气体,包括氨、硫化物以及100多种有机挥发性气体。

在运输和处理工业废渣和城市垃圾的过程中产生的有害气体与粉尘将是十分严重的。

焚烧作为一种固体废弃物处理法,可以导致二次污染,已经成为有些国家大气污染的主要来源之一。

影响地表景观以及环境卫生: 矿区以及城郊大量堆放矸石山和垃圾山, 常常改变了当地的地表景观, 破坏了优美的自然环境, 造成视觉污染。

其他危害: 有些固体废弃物由于处置不当, 还可能造成燃烧、爆炸、严重腐蚀和接触中毒等伤害事件。随着城市垃圾中有机质含量的提高和由露天分散堆放变为集中堆存, 只采用简单覆盖容易造成产生甲烷气体的厌氧环境, 一些有机固体废弃物在适宜的温度和湿度下还可以发生生物降解, 释放出沼气。在一定程度上消耗其上层空间的氧气. 使植物衰败. 同时造成事故(垃圾爆炸事故)。

控制技术

固体废弃物的处理通常是指物理、化学、生物、物化及生化方法把固体废物转化为适于运输、贮存、利用或处置的过程,固体废弃物处理的目标是无害化、减量化、资源化。一般防治固体废物污染方法首先是要控制其产生量,例如,逐步改革城市燃料结构(包括民用工业)控制工厂原料的消耗,定额提高产品的使用寿命,提高废品的回收率等,其次是开展综合利用,把固体废物作为资源和能源对待,实在不能利用的则经压缩和无毒处理后成为终态固体废物,然后再填埋和沉海,主要采用的方法包括压实、破碎、分选、固化、焚烧、生物处理等。

- 过程控制:减量化→原料能源的优化技术:生产工艺的技术改造。
- 处理控制: 无害化→分类法、填埋法、固化法、生物消化法、投弃海洋法、焚烧法、压实-破碎-分选-固化焚烧-生物处理。
- 回收利用: 分类回收利用、焚烧发电供热、堆肥、饲料、沼气、建筑材料、其他资源化艺术。
- 环境保护法治建设:工业固体废物有害特性试验与监测分析方法、有色金属工业固体废物污染控制标准、浸出毒性试验方法标准等。

23. 垃圾焚烧的利与弊分析?可能产生污染物的机制?

利弊分析

焚烧技术就是利用焚烧炉及其附属设备,使垃圾在焚烧炉内经过高温分解和深度氧化的综合处理过程,达到 大量消减固体量的目的,并将垃圾焚烧产生的热量进行回收利用的垃圾处理技术。也是一种生活垃圾资源化利用 的方法。焚烧处理是目前垃圾处理技术中,消减固体量最大的一种技术方法,其消减量可达 95%以上。

优点:可迅速地、大幅度地减少可热解性(包括可燃性)物质的容积;彻底消除有害细菌和病毒;破坏毒性有机物;能够回收热能。

弊端:用焚烧技术处理生活垃圾,需要垃圾有一定的热值,一般要求在3000 J/kg 以上。否则,在焚烧过程中,需要向焚烧炉内喷射燃料,以保证炉内的正常燃烧。

生活垃圾在垃圾储池中发酵,产生的恶臭气体是垃圾焚烧发电厂臭味的主要原因。生活垃圾在进入焚烧炉之前,一般需要在垃圾储池内停留 5~10 d。在垃圾储池内储存的生活垃圾,在众多厌氧微生物和兼性厌氧微生物的作用下,发生降解,同时产生硫化氢、氨、甲硫醇等众多具有窒息性的恶臭气体。垃圾在发酵过程中的液体成分积存在垃圾储池底部,并汇集至垃圾渗沥液收集沟道内,同样产生恶臭气体。

环保人士唤起的最受公众关注的担忧是焚烧城市固体垃圾会产生大量的戴奥辛和呋喃的排放。二噁英在焚烧炉内的生成来源是石油产品、含氯塑料等。生活垃圾中含大量的氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)等化学物质,而当这些垃圾中的有机物质在含有氯的环境下燃烧,就会产生二噁英。

	填埋法	焚烧法	堆肥法
技术可靠性	 甲靠	可靠	可靠, 国内有相当经验
操作安全性	较好, 注意防火	好	好
选址	较困难, 要考虑地形, 地质条件, 防	容易, 可靠, 近市区建	较易, 仅需居民密集区, 气味

表 3 垃圾焚烧技术对比

	填埋法	焚烧法	堆肥法
	止地表地下水污染,一般远离市区, 运输距离大于 20 km	设,运输距离小于10 km	影响半径小于 200 m,运输距 离 10 ~ 20 km
占地	大	小	中等
适用条件	对垃圾质量无要求	不添加辅助燃料时,垃圾 热值大于 3344 kJ/kg	从无害化出发,垃圾中生无可 降解有机物不低于10%;从肥 效出发大于40%
最终处理	无	残渣需做填埋处理,占初 始量的10%	非堆肥化需做填埋处理,占总 量 20%~25%
产品市场	有沼气回收的填埋场可做发电	供热、发电	可销售废料
能源化意义	有	有	有
资源回收	无现场分选回收的实例,但有潜在可 能	前处理工序可回收部分原料,但取决于垃圾中可利 用物的百分比	前处理工序可回收部分原料, 但取决于垃圾中可利用物的百 分比
地下水污染	有可能,虽可采取防渗保护,但仍可 能发生渗漏	有可能,虽可采取防渗保护,但仍可能发生渗漏	无
大气污染	有,可用覆盖压实等措施控制	可以控制,但二噁英等微 量剧毒物尚难控制	有轻微气味,污染指标超标可 能性不大
土壤污染	限于填埋场区域	有落灰	需控制堆肥制品中重金属含量
单位投资额	2~4 元/吨	35~45 元/吨	1~10 元/吨
成本	4~6 元/吨	30~35 元/吨	10~15 元/吨

机制

二噁英在焚烧炉内的生成来源是石油产品、含氯塑料等。生活垃圾中含大量的氯化钠 (NaCl)、氯化钾 (KCl) 等化学物质,而当这些垃圾中的有机物质在含有氯的环境下燃烧,就会产生二噁英。

温室气体: CO₂ 等燃烧排放。

硫化氢、氨、甲硫醇. 存储过程众多厌氧微生物和兼性厌氧微生物作用排放。

24. 垃圾填埋的工艺流程怎样?可能产生污染物的机制?

垃圾填埋是目前应用最广的固体废物的处置方法,许多国家约有 50%以上的固体废物均沿用此法。其优点是:当有可供使用的场地时,要比垃圾的焚烧和堆肥处理更经济、完全;可消纳各种类型包括垃圾在内的固体废物、焚烧残渣以及堆肥剩料等,而无须分类收集;场地于作业完成后可用做停车场、游乐园、球场、航空站等;对负荷波动的适应性强,操作弹性大。其缺点是:运距远离居民区,覆土材料有一定要求,运费较高;填埋场地有严格的设计和构造条件,对防渗漏、防危害方面会有难以预料的潜在影响。[3]

工艺流程

垃圾填埋场的选址是十分重要的。选址原则是: 远离生活区和水源地; 避开上风口和水源地上游; 自然地理条件不适宜飘浮扩散和渗漏。

对填埋场需要进行严格的防渗漏处理,以免垃圾中的有害物在雨水或地表径流的冲刷下随水渗漏,污染地下

水和相邻土壤。

根据场地的地形条件及所填埋的垃圾性状,卫生填埋作业有不同的形式,例如,地面堆埋、开槽填埋和谷地填埋等,但实质都是将垃圾卸在某一规划区的填埋场,同时进行压实,最后铺土覆盖。卫生填埋场一般由许多填埋单元组成。填埋时,集中填满一个单元,并逐层压实,每个单元的表面用 15~30 cm 厚的土壤覆盖,采用一定的边坡(2:1~3:1),形成规整的菱形单元,填埋场全部完成以后,外表再用 0.5~0.7 m 厚的土壤覆盔封场,为最终场地开发利用创造良好条件。

在垃圾填埋场使用到规定的期限后,应在其表面进行覆土绿化,可以做为绿地。在保证无危险和对人体无害的前提下,垃圾填埋场覆土后,也可做为某种功能的用地,如建高尔夫球场,但绝对不允许做为建筑用地和农作物及果树栽培用地。

城市生活垃圾中含有大量有机物,在填埋后由于发酵会产生气体,这些气体必须引出,否则会造成危害。因此,要根据垃圾的组分状况,设置合理的垃圾填埋场排气管网系统,在填埋场使用过程中同时进行施工。另外,在填埋场使用期满,表面覆土后,排气管网的出气口应设置在安全的位置和高度。

产生污染物的机制

垃圾填埋产生的污染物主要包括有害气体和垃圾渗滤液。

垃圾经填埋后,其中的有机物、无机物在微生物活动下进行复杂的生物、物理和化学变化。初期,垃圾中可生物降解有机物在好氧条件下进行分解,主要产物为二氧化碳和水分。数月后,氧被耗尽,有机物发生厌氧分解,产物为部分稳定的有机物、挥发性有机酸和各种气体(包括 CH_4 、 CO_2 、 N_2 、 H_2 、 H_2 S、CO、 NH_3 等)。

产生的问题.

- 温室效应: 沼气比空气轻还是重取决于 CO₂ 和 CH₄ 所占的比率。纯沼气的比重接近空气的比重,通常是 1.0,当沼气比空气轻时,就会快速消散,形成损耗臭氧层和加剧全球温室效应的烟雾。
- 存在爆炸隐患: 沼气比空气重时会在低洼处累计, 当沼气浓度达到爆炸极限 (甲烷气 5%~15%) 时, 遇明火即发生爆炸,引发火灾事故。
- 地下水污染. 填埋气体中的部分挥发性有机物和二氧化碳溶于地下水, 破坏地下水环经原有的 CO₂ 平 衡, 导致地下水周围岩层的溶解, 引起地下水硬度升高。
- 填埋场及附近植物根区因缺氧死亡。
- 填埋气体含有令人讨厌的臭气,污染空气,对人体健康造成危害,其中含有多种致癌、至畸的有机挥发物。这些气体如不采取适当的措施加以回收处理,而直接向场外排放,会对周围环境和人员造成伤害。
- 填埋气体具有迁移性, 其迁移的范围超过 50 m。如果在垃圾填埋场上建设建筑物、填埋气体极易在建筑物内汇集, 形成火灾及爆炸隐患。

沥滤液一般为垃圾的水解产物,也可以是地表径流、地下水等的浸入,其中掺进了垃圾分解过程的溶解物和悬浮物。渗滤液成分复杂,其中含有难以生物降解的萘、菲等芳香族化合物、氯代芳香族化合物、磷酸脂、邻苯二甲酸脂、酚类和苯胺类化合物等。渗滤液对地面水的影响会长存在,即使填埋场封闭后很长时期内仍有影响。渗滤液对地下水也会造成严重污染,主要表现在使地下水水质混浊、有臭味,COD、三氮含量高、油、酚污染严重、大肠菌群超标等。

城市生活垃圾中含有大量的玻璃、电池、塑料制品、它们直接进入土壤,会对土壤环境和农作物生长构成严重威胁。大量不可降解的塑料袋和塑料餐盒被埋入地下,百年之后也难以降解、使垃圾填埋场占用后的土地几乎全部变为废弃地。

25. 二恶英的生成机制有哪些?如何防治二恶英污染?

生成机制

二噁英是实际上是两类三环芳香族有机化合物的统称,包括多氯代二苯并-对-二噁英 (PCDDs) 和多氯代二苯并呋喃 (PCDFs),统称 PCDD/Fs。

大气环境中的二噁英来源复杂,包括钢铁冶炼、有色金属冶炼、汽车尾气、焚烧生产(医药废水焚烧、化工厂的废物焚烧、生活垃圾焚烧、燃煤电厂等)等。

含铅汽油、煤、防腐处理过的木材以及石油产品、各种废弃物特别是医疗废弃物在燃烧温度低于 300 ~ 400 ℃时容易产生二噁英。

聚氯乙烯塑料、纸张、氯气以及某些农药的生产环节、钢铁冶炼、催化剂高温氯气活化等过程都可向环境中 释放二噁英。

二噁英还作为杂质存在于一些农药产品如五氯酚、2,4,5-T等中。

电视机不及时清理、电视机内堆积起来的灰尘中、通常也会检测出溴化二噁英。

影响垃圾焚烧二噁英形成的因素非常复杂,至今仍未能完全理解其生成机理。[4]

- (1) 垃圾中固有的二噁英: 原生垃圾中本身会含有微量的二噁英。由于现代化垃圾焚烧厂炉膛温度保持在850 ℃以上,入炉垃圾中的二噁英大部分会被分解破坏,只有极少部分会随着烟气释放出来。研究表明,炉内温度在800 ℃时,99.95%的 PCDDs 得以分解,温度越高,二噁英的分解速率越快。另有研究表明,输入的二噁英对总的二噁英的排放没有影响,入炉垃圾中的二噁英几乎被完全分解,然后在后燃区通过再生成反应重新合成。
- (2) 高温气相反应生成:垃圾在被投入炉膛后,高温很快将垃圾中的水分挥发,大块的垃圾在燃烧时可能会造成局部缺氧的状况,此时会生成不完全燃烧产物 PIC。另外,燃烧时垃圾中几乎所有的有机氯和部分无机氯会以 HCl 的形式释放出来,在 O₂ 存在情况下,HCl 部分会转化为 Cl 和 Cl₂,这些氯源再氯化 PIC。一般认为能够生成 PCDD/Fs 的 PIC 主要步骤是脂肪族烯烃或炔烃类化合物通过氯化生成氯苯,氯苯转化为多氯联苯 (PCBs),而 PCBs 在温度为 871~982 ℃时,即在燃烧区域,会反应生成 PCDFs,部分 PCDFs 通过进一步反应会生成 PCDDs。在燃烧时,PIC 的氧化以及氯化反应是竞争反应,当氯化反应较氧化反应容易发生时,PIC 生成氯代的 PIC,然后通过聚合反应生成 PCDD/Fs。高温气相反应生成的二噁英对总量的贡献很小,异相催化反应才是二噁英生成的主要路径。
- (3) **低温异相催化合成反应**:包括前驱物在固体飞灰表面发生催化氯化反应并合成二噁英,以及固体飞灰中的残碳经气化、解构或重组等方式,与氢、氧、氯等其它原子结合并逐步生成二噁英的前驱物和二噁英。

前驱物合成反应: 垃圾不完全燃烧时会产生二噁英的前驱物,如氯酚、氯苯或者多氯联苯等,在飞灰上形成表面活化物质,在250~500℃温度范围内,通过飞灰表面催化金属(盐类或氧化物)的催化作用发生复杂的前驱物缩合反应而生成二噁英,部分的二噁英会从飞灰的表面解吸到烟气中去。

重头合成反应:碳、氢、氧和氯等元素通过基元反应生成二噁英,反应主要发生在垃圾焚烧炉尾部低温区域,反应包括氧化反应和缩合反应,燃烧时垃圾中几乎所有的有机氯和部分无机氯会以 HCl 的形式释放在烟气中,当 HCl 与烟气中的氧气接触时会发生氧化反应,生成 Cl₂ 和 H₂O,在 250~450 ℃温度窗内,飞灰中的大分子碳(焦炭、活性炭、碳黑)同 Cl₂ 在飞灰中某些具有催化性的成分(如 Cu、Fe等过渡金属或其氧化物)的催化作用下生成 PCDD/Fs;另外,飞灰上的含有氯的巨碳分子会在氧气的作用下,生成为小分子,包括二噁英及二噁英的前驱物质(如氯苯及氯酚等),小分子会在催化金属的条件下缩合成三环芳香族化合物二噁英,部分PCDD/Fs 会扩散到烟气中,其余仍留在飞灰中,所以飞灰中会含有大量 PCDD/Fs。重头反应过程中,飞灰中大约 65%~75%残留碳的氧化反应成了 CO₂,仅有 1%的碳转化成氯苯,0.01%~0.04%转化成 PCDD/Fs。

防治方法

吸附法:采用活性炭吸附法或聚酰亚胺纤维过滤器吸附法去除二噁英类物质。即把二噁英类物质的排放气通过填充了活性炭或聚酰亚胺纤维的吸附塔。该法不仅具有去除二噁英类物质的作用,而且还能去除其他有害物质。采用此法处理二噁英类物质,处理温度低,吸附去除效果好,为防止发生低温腐蚀,一般控制其处理温度为130~180℃。随着处理时间的延长,要定期更换吸附材料,并对用过的吸附材料进行处理。

光降解法: 先用溶剂萃取污泥中的二噁英,置于灯光下照射,即可使萃取液中二噁英含量从 $34 \mu g/g$ 降至 $0.2 \mu g/g$ 甚至 $0.1 \mu g/g$ 以下。另有报道,利用二氧化钛加紫外光催化分解二噁英,设备体积小、简单,运转时无须将烟道气冷却,运行费用比常规系统低得多。

两级焚烧法:废料先在较低温度下脱氯,熔融废料再进一步在 1200 ℃高温热分解。第一级产生的气体脱氯 化氢后可以进入第二级燃料器助燃。含有二噁英的土壤和废料也可以一起送人燃烧室与废弃物一起焚烧,废气或 残渣中的有害成分均低于排放标准,二噁英的去除率可达 99.9999%,在无氧状态和 250 ℃下燃烧也不会生成二 噁英。对废塑料先进行加氢也不会产生二噁英。

高效电子反应法:使用电子束使废气中的空气和水生成活性氧等易反应物质,进而破坏二噁英的化学结构。 碳电极在高温下 (2200 ℃) 促使二噁英分解,气体经除尘、过滤、碱洗和活性炭吸附后排空。其排放气体和残渣均无 TCDD 检出 (其检出限分别为 0.55 ng/m³ 和 0.11 μg/kg)。

26. 举例说明"食物链"及其意义?

举例

浮游植物→虾→鱼→蛇→鹰。

含义

定义:一切生物为了维持生命都必须从外界摄取能量和营养,以这种能量和营养的联系而形成的各种生物之间的链索关系称为食物链,亦称"营养链"。

这种摄食关系,实质上是太阳能从一种生物转到另一种生物去的关系,也就是物质和能量通过食物链的方式 而流动和转变。一个食物链一般包括三至五个环节:一个植物、一个植食性动物、一个或更多的肉食性动物。生 态系统从外界输入的太阳能,由绿色植物直接接受,并通过光合作用把它变为化学能,储存在所制造的糖类和蛋 白质等有机物里面。然后以食物的形式将化学能逐步传递到各级消费者以及分解者。

绿色植物为草食动物所食,草食动物又为肉食动物所食,这样逐级传递能量和营养,构成一条条食物链。食物链上的每一个层次被称为一个营养级。彼此交错的食物链构成食物网。有机物中的一部分作为生物的躯体被保存、储藏一定数量,其余用于生产者、消费者和分解者的呼吸作用而维持生命活动。呼吸释放的热能则散失体外,自生态系统向外输出。这种能流形式是生态系统的一个重要特点。

能量在生态系统中沿着食物链流动,由一个营养级转移到另一个营养级,构成生态系统中能量流动的渠道。 由于各级消费者的情况不同,一般把食物链分作捕食链、寄生链、腐生链和碎食链几种类型。

捕食性食物链(牧草食物链或放牧式食物链):这种食物链全是由主动的捕食关系而形成的食物链,是以植物为基础,从小动物再到较大的动物。一般用箭头表示后者捕食前者,是一种典型的食物链。如草原上吃狐狸、狐狸吃野兔、兔吃草。可写成食物链:草→野兔→狐狸→鹰。

碎屑食物链:是食物链中较常见的一种。在乔吉尔河口不到 10%的沼泽野草为小昆虫所食,多数野草则掉入河中很快被分解成碎粒,然后由微生物利用接着由小动物、小鱼及大鱼相继间接利用,形成碎屑性食物链。红松林的叶片中有少数被直接分解,大多数叶片掉入温暖的水中,由潮汐和水流沿着海洋传递。叶片的碎屑由腐生细菌的作用再加入微小的藻类,形成一种丰富的养料为虾、蟹、鱼等食用,也形成碎屑食物链。

寄生食物链:各种生物之间主要由寄生关系而取得营养联系所构成的食物链叫寄生食物链。这种食物链通常由较大的动物开始,逐渐到较小的动物。如哺乳类或鸟类 \rightarrow 跳蚤 \rightarrow 原生动物 \rightarrow 细菌 \rightarrow 病毒。

腐生食物链:该食物链是碎屑性食物链的另一种表现形式,只不过是由腐烂的动物尸体或植物体变成的碎屑。开始先被微生物利用,然后这些微生物再被其他消费者利用。如腐烂的木材被蘑菇利用,蘑菇被兔食,兔被狐所食。写成食物链是:植物腐尸 \rightarrow 蘑菇 \rightarrow 兔 \rightarrow 狐。

能量在通过食物链流动的过程中,每通过一个营养级,都有一部分损耗,被用于一系列生命活动,或转化为热能散发出去,或随排泄物排出体外,只有少部分能量储藏于体内,构成自身的器官。所以,能量沿食物链的营养级流动,必然逐级变少,能量流越来越细。营养级之间的能量转化效率平均约为10%,这就是美国生态学家林德曼提出的"十分之一定律",又叫林德曼效率。这种生态学金字塔形象地展示出能量沿食物链各营养级传递的情景。

27. 氮的微生物转化过程是怎样的?

氮是构成生物机体的必需元素。氮在环境中的主要形态有三种。第一种,空气中的分子氮。第二种,生物体内的蛋白质、核酸等有机氮化合物,以及生物残体变成的各种有机氮化合物。第三种,铵盐、硝酸盐等无机氮化合物。这三种氮形态在自然界中通过生物作用,尤其是微生物作用不断地相互转化。其中,主要的转化是同化、氮化、硝化、反硝化和固氮。^[5]

绿色植物和微生物吸收硝态氮和铵态氮,组成机体中蛋白质、核酸等含氮有机物质的过程称为**同化**。反之, 所有生物残体中的有机氮化合物,经微生物分解成氨态氮的过程则称为**氨化**。

氮在有氧条件下通过微生物作用,氧化成硝酸盐的过程称为**硝化**。硝化分两个阶段进行,即:

$$2 \text{ NH}_3 + 3 \text{ O}_2 \longrightarrow 2 \text{ H} + 2 \text{ NO}_2^- + 能量,$$
 $2 \text{ NO}_2^- + \text{ O}_2 \longrightarrow 2 \text{ NO}_3^- + 能量.$

前式主要有亚硝化单胞菌属引起,后式主要由硝化杆菌属引起。这些细菌分别从氧化氨至亚硝酸盐和氧化亚硝酸盐至硝酸盐过程中取得能量,均以二氧化碳为碳源进行生活的化能自养型细菌。它们对环境条件呈现高度敏感性:严格要求高水平的氧;需要中性至微碱性条件,当 pH=9.5 以上时硝化细菌受到抑制,而在 pH=6.0 以下时亚硝化细菌被抑制;最适宜温度为 30 °C,低于 5 °C或高于 40 °C时便不能活动;参与硝化的微生物虽为自养型细菌,但在自然环境中必须在有机物质存在条件下才能活动。

硝酸盐在通气不良条件下,通过微生物作用而还原的过程称为**反硝化**。反硝化通常有三种情形: 第一种情形,包括细菌、真菌和放线菌在内的多种微生物,能将硝酸盐还原为亚硝酸。

$$HNO_3 + 2 H \longrightarrow HNO_2 + H_2O$$
.

第二种情形,兼性厌氧假单胞菌属、色杆菌属等能使硝酸盐还原成氮气,其基本过程是:

$$2\,\text{HNO}_3 \xrightarrow{4\,\text{H}} 2\,\text{HNO}_2 \xrightarrow{4\,\text{H}} 2\,\text{HNO} \xrightarrow{2\,\text{H}} N_2 \uparrow \text{ (逸至大气)},$$

$$2\,\text{HNO} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} N_2\text{O} \uparrow \text{ (逸至大气)},$$

$$N_2\text{O} \xrightarrow{2\,\text{H}} N_2.$$

这些菌分布较广, 在土壤、污水、厩肥中都存在。

第三种情形,梭状芽胞杆菌等常将硝酸盐还原成亚硝酸盐和氨,其基本过程为.

$$2 \text{ HNO}_3 \xrightarrow[-2]{\text{H2O}} 2 \text{ HNO}_2 \xrightarrow[-2]{\text{H2O}} 2 \text{ HNO} \xrightarrow[-2]{\text{H2O}} \text{NH(OH)}_2 \xrightarrow[-\text{H2O}]{2 \text{ H}} \text{NH}_2 \text{OH} \xrightarrow[-\text{H2O}]{2 \text{ H}} \text{NH}_3.$$

但是所形成的氨, 被菌体进而合成自身的氨基酸等含氮物质。

微生物进行反硝化的重要条件是厌氧环境,环境氧分压愈低,反硝化愈强。但是在某些通气情况下,例如在疏松土壤或曝气的活性污泥池中,除有硝化外,也可以见到反硝化发生。这二种作用常联在一起发生,很可能是环境中的氧气分布不均匀所致。反硝化要求的其他条件是:有丰富的有机物作为碳源和能源;硝酸盐作为氮源;pH 一般是中性至微碱性;温度多为 25 ℃左右。

反硝化过程中所形成的 N_2 、 N_2O 等气态无机氮的情况是造成土壤氮素损失、土肥力下降的重要原因之一。但在污水处理工程中却常增设反硝化装置使气态无机氮逸出,以防止出水硝酸盐含量高而在排入水体后引起水体富营养化。

通过微生物的作用把分子氮转化为氨的过程称为**固氮**。此时,氨不释放到环境中,而是继续在机体内进行转化,合成氨基酸,组成自身蛋白质等。固氮必须在固氮酶催化下进行,其总反应可表示为:

$$3 \{CH_2O\} + 2 N_2 + 3 H_2O + 4 H^+ \longrightarrow 3 CO_2 + 4 NH_4^+.$$

环境中进行固氮作用的微生物以好氧根瘤菌最重要。它与豆科植物共生,丰富了土壤的氮素营养。除根瘤菌等这类共生固氮微生物外,还有一类自生固氮微生物。如厌气的梭状芽孢杆菌属,是土壤某些厌氧区中主要的固氮者,光合型固氮微生物中的蓝细菌,在光照厌氧条件下能进行旺盛的固氮作用,是水稻土及水体中的重要固氮者。

微生物的固氮作用,为农业生产提供了丰富的氮素营养,在维持全球氮良性循环方面具有独特的生态学意义。但是合成无机氮肥的大量使用,在促进农业迅速发展的同时,由于施入土壤的氮肥约有 1/3 以上的氮素未被植物利用而进入生物圈,这就严重干扰了氮的自然循环,给环境带来不利影响。如过量的无机氮经地表或地下水进入水体,造成不少水体富营养化和硝酸盐污染;地表高水平硝酸盐经反硝化产生的过剩氧化二氮,使一些环境科学家担心其上升至同温层,可能会引起大气臭氧层的耗损。

28. 铅的微生物转化过程是怎样的?

自然界中的微生物在铅污染物的转化和去除中起着重要作用,微生物可以通过甲基化、去甲基化、氧化还原、吸收、吸附等形式来影响铅的环境行为。土壤微生物是土壤中的活性胶体,它们比表面大,带电荷,代谢活动旺盛. 受到铅污染的土壤,往往富集多种耐重金属的真菌和细菌,微生物可通过多种作用方式影响土壤铅的毒性。

微生物对铅离子的生物吸附和富集.通过带电荷的细胞表面吸附重金属离子,或通过摄取必要的营养元素主动吸收重金属离子,将重金属离子富集在细胞表面或内部。

微生物对重金属的溶解:通过各种代谢活动直接或间接地进行,土壤微生物的代谢作用能产生多种低分子量的有机酸,真菌可以通过分泌氨基酸、有机酸以及其它代谢产物溶解铅及含铅的矿物。土壤微生物能够利用有效的营养和能源,在土壤滤沥过程中通过分泌有机酸络合并溶解土壤中的铅。

微生物对重金属的氧化还原: 土壤中的铅元素可以零价或者二价存在,四价铅氧化性极强,不易存在于土壤中。重金属在微生物的作用下从高价态转化为较低的价态,微生物为重金属的还原反应提供还原力。

微生物对铅-有机络合物的生物降解。铅可与土壤有机质形成稳定的络合物,微生物可以通过一定的酶促反

应对有机络合物进行生物降解。

甲基化作用与去甲基化作用, 铅离子在厌氧条件下, 在微生物作用下可以与 -CH₃ 发生反应生成甲基铅有机 金属化合物、称为铅的甲基化。甲基化改变了铅的环境行为和毒性、一般是将三甲基醋酸铅生成四甲基铅。去甲 基化作用指四甲基铅在微生物作用下分解的过程。在环境中甲基化和去甲基化维持在一定的平衡状态。

29. 固氮和脱氮作用是什么,有什么关联和区别?

定义

固氮. 通过微生物的作用把分子氮转化为氨的过程。 (第 36 页)

脱氦. 又称反硝化作用、生物还原作用,土壤中的 NO3⁻ 在嫌气条件下经微生物还原脱氧后转化成 NO2⁻ 最 后还原为 NO 或 N_2 而逸失于大气中的过程。 (第 35 页)

关联

两者均是自然界中氮循环中的部分、脱氮是固氮的逆过程。

区别

脱氮 固氮 反应物 N_2 NO_3 , NO_2 生成物 NH_3 N_2 反应条件 有氧 厌氧 (缺氧) 涂径 闪电、人工、生物 生物 微生物类型 异养或自养 大部分异养, 极少数自养

表 4 固氮与脱氮的区别

30. 硝化和反硝化作用是什么,有什么关联和区别?

定义

硝化. 氮在有氧条件下通过微生物作用,氧化成硝酸盐的过程。 (第 35 页)

反硝化. 硝酸盐在通气不良条件下, 通过微生物作用而还原的过程。 (第 35 页)

关联

硝化作用与反硝化作用互相依存、同氨化作用、固氮作用、有机氮化合物的合成等共同构成了自然界氮循 环、保证了自然界氮的平衡及氮循环的正常进行、使大气中氮的含量保持稳定。

反硝化作用和硝化作用是造成土壤中氮素流失的重要原因。在通气情况不好时,反硝化作用旺盛,大量的硝 酸盐被还原为游离的氮气挥发至空中,并且在还原过程中形成 N₂O 会污染大气。硝化作用产生的硝酸盐比较容 易被雨水冲刷或者渗流到各种水域,造成水体富营养化。

区别

氧化还原: 硝化作用是氧化过程, 反硝化作用是还原过程。

菌种.

- 对氧气的需求,硝化细菌是好氧菌,反硝化细菌是兼氧菌。
- 对有机物的需求, 硝化细菌是化能自养菌, 反硝化细菌有自养菌和异养菌。
- 对碱度的需求。一般都在微碱性环境良好生长、硝化作用消耗碱度、没有足够的碱度缓冲 pH 值会下 降. 反硝化作用产生碱度。

31. 有机物的微生物降解途径有哪些?

有机物质通过生物氧化以及其他的生物转化,可以变成更小更简单的分子。这一过程称为有机物质的生物降解。如果有机物质降解成二氧化碳、水等简单无机化合物,则为彻底降解。否则,为不彻底降解。^[5]

耗氧有机污染物质是生物残体、排放废水和废弃物中的糖类、脂肪和蛋白质等较易生物降解的有机物质。耗氧有机污染物质的微生物降解、广泛地发生于土壤和水体之中。

糖类的微生物降解。

- (1) 多糖水解成单糖: 多糖在胞外水解酶催化下水解成二糖和单糖, 而后才能被微生物摄取进入细胞内。二糖在细胞内经胞内水解酶催化,继续水解成为单糖。多糖水解成的单糖产物以葡萄糖为主。
- (2) 单糖酵解成丙酮酸. 细胞内单糖不论在有氧氧化或在无氧氧化条件下,都可经过相应的一系列酶促反应形成丙酮酸。这一过程称为单糖酵解。
- (3) 丙酮酸的转化:在有氧氧化条件下,丙酮酸进入三羧酸循环,使丙酮酸受到完全氧化。在无氧氧化条件下丙酮酸通过酶促反应,往往以其本身作受氢体而被还原为乳酸,或以其转化的中间产物作受氢体,发生不完全氧化生成低级的有机酸、醇及二氧化碳等。

综上所述,糖类通过微生物作用,在有氧氧化下能被完全氧化为二氧化碳和水,降解彻底,在无氧氧化下通常是氧化不完全,生成简单有机酸、醇及二氧化碳等,降解不能彻底。后一过程因有大量简单有机酸生成,体系pH下降,所以归属于酸性发酵。发酵的具体产物决定于产酸菌种类和外界条件。

脂肪的微生物降解.

- (1) 脂肪水解成脂肪酸和甘油. 脂肪在胞外水解酶催化下水解为脂肪酸及甘油。生成的脂肪酸链长大多为 12 ~ 20 个碳原子, 其中以偶碳原子数的饱和酸为主, 另外, 还有含双键的不饱和酸。脂肪酸及甘油能被微生物摄入细胞内继续转化。
- (2) 甘油的转化:甘油在有氧或无氧氧化条件下,均能被相应的一系列酶促反应转变成丙酮酸。丙酮酸的进一步转化在前面已经叙及。
- (3) 脂肪酸的转化. 在有氧氧化条件下,饱和脂肪酸通常经过酶促 β-氧化途径变成脂酰辅酶 A 和乙酰辅酶 A,进入三羧酸循环,最后完全氧化生成二氧化碳和水。含双键不饱和脂肪酸,也经过类似于 β-氧化途径进入三羧酸循环,最终产物与饱和脂肪酸相同。在无氧氧化条件下,脂肪酸通过酶促反应,往往以其转化的中间产物作受氢体而被不完全氧化,形成低级的有机酸、醇和二氧化碳等。

综上所述, 脂肪通过微生物作用, 在有氧氧化下能被完全氧化成二氧化碳和水, 降解彻底, 而在无氧氧化下常进行酸性发酵, 形成简单有机酸、醇和二氧化碳等, 降解不彻底。

蛋白质的微生物降解.

(1)蛋白质水解成氨基酸:蛋白质由胞外水解酶催化水解,经多肽至二肽或氨基酸而被微生物摄入细胞内。 二肽在细胞内可继续水解形成氨基酸。

根据氨基酸中取代基、将其分成脂族和芳香族氨基酸两类。下面介绍脂族氨基酸的转化。

(2) 氨基酸脱氨脱羧成脂肪酸: 氨基酸在细胞内的转化由于不同酶的作用而有多种途径, 其中以脱氨脱羧形成脂肪酸为主。各种脂肪酸继续转化的最终产物如前所述。

总而言之,蛋白质通过微生物作用,在有氧氧化下可被彻底降解成为二氧化碳、水和氨(或铵离子),而在 无氧氧化下通常是酸性发酵,生成简单有机酸、醇和二氧化碳等,降解不彻底。应当指出,蛋白质中含有硫的氨 基酸有半胱氨酸、胱氨酸和蛋氨酸、它们在有氧氧化下还可形成硫酸、在无氧氧化下还有硫化氢产生。

甲烷发酵.

如前所述,在无氧氧化条件下糖类、脂肪和蛋白质都可借助产酸菌的作用降解成简单的有机酸、醇等化合物。如果条件允许,这些有机化合物在产氢菌和产乙酸菌作用下,可被转化为乙酸、甲酸、氢气和二氧化碳,进而经产甲烷菌作用产生甲烷。复杂有机物质降解的这一总过程,称为甲烷发酵或沼气发酵。在甲烷发酵中,一般以糖类的降解率和降解速率最高,脂肪次之,蛋白质最低。

$$CH_3COOH \longrightarrow CH_4 + CO_2$$
,

$$CO_2 + 4 H_2 \longrightarrow CH_4 + 2 H_2O$$
.

甲烷发酵需要满足产酸菌、产氢菌、产乙酸菌和产甲烷菌等各种菌种所需的生活条件,它只能在适宜环境条件下进行。产甲烷菌是专一性厌氧菌,因此甲烷发酵必须处于无氧条件下。产甲烷菌生长还要求弱碱性环境,故需控制发酵的适宜 pH 范围,一般 pH 为 7~8。微生物具有每利用 30 份碳就需要 1 份氮的营养要求,因而发酵有机物质的适宜碳氮比为 30 左右。发酵的其余重要条件还有温度、菌种分布、发酵有机物质的浓度等。

烃类.

碳原子数大于 1 的正烷烃,其降解途径有三种。通过烷烃的末端氧化,或次末端氧化,或双端氧化,逐步生成醇、醛及脂肪酸,而后经 β - 氧化进入三羧酸循环,最终降解成二氧化碳和水。其中,以烷烃末端氧化最为常见。

烯烃的微生物降解途径主要是烯的饱和末端氧化,再经与正烷烃(碳数 > 1)相同的途径成为不饱和脂肪酸,或者是烯的不饱和末端双键环氧化成为环氧化合物,再经开环所成的二醇至饱和脂肪酸。然后,脂肪酸通过 β- 氧化进入三羧酸循环,降解成二氧化碳及水。烯烃中的乙烯是一种主要的大气污染物。汽车尾气含有乙烯。地球上乙烯被大量散入空中,幸而由于环境中某些微生物具有转化乙烯的能力,致使大气中乙烯浓度并未见明显增加。

总而言之,从一至数十个碳原子的烃类化合物,只要条件合适,均可被微生物代谢降解。其中,烯烃最易降解,烷烃次之,芳烃较难,多环芳烃更难,脂环烃最为困难。在烷烃中,正构烷烃比异构烷烃容易降解,直链烷烃比支链烷烃容易降解。在芳香类中,苯的降解要比烷基苯类及多环化合物困难。

参考文献

- [1] 谷 宇 辰. 土 壤 境 化 论 环 学 讨 颞 解 [EB/OL]. 北 京: 北 大 未 BBS. [2008-05-11] (2019-12-18). https://bbs.pku.edu.cn/v2/collection-名 read.php?path=groups%2FGROUP 1%2FUrban%2FD9C4FEF3A%2FDBC2EA326%2FDB5608848%2FD712BB662%2FM
- [2] 王振中, 张友梅, 李忠武, 等. 有机磷农药对土壤动物毒性的影响研究 [J]. 应用生态学报, 2002, (12): 1663-6.
- [3] 周集体, 张爱丽, 金若菲. 环境工程概论 [M]. 大连: 大连理工大学出版社, 2007.
- [4] 张刚. 城市固体废物焚烧过程二噁英与重金属排放特征及控制技术研究 [D]. 华南理工大学, 2013.
- [5] 戴树桂. 环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1997.

